Stabilisierung von Oligophosphanen, Diphosphenen und Phosphinidenen als Liganden in Metall (0) - Komplexen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom - Chemikerin Anna - Margarete Hinke
aus Düsseldorf

Düsseldorf 1985

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0063

Stabilisierung von Oligophosphanen, Diphosphenen und Phosphinidenen als Liganden in Metall(0)–Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Anna-Margarete Hinke

aus Düsseldorf

Düsseldorf 1985

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. G. Hägele

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 1985

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für die perspektivenreiche Themenstellung, die stete intensive Betreuung und großzügige Unterstützung möchte ich ihm herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. G. Hägele danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

I N H A L T

		Seite
A	Einleitung und Konzeption	1
B	Allgemeiner Teil	7
1.	Organodibromphosphankomplexe $RPBr_2M(CO)_5$	7
1.1.	Darstellung	7
1.2.	Spektroskopische Eigenschaften	11
1.2.1.	$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren	11
1.2.2.	IR-Spektren	18
1.2.3.	Massenspektren	22
2.	Cyclotriphosphankomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$	26
2.1.	Allgemeines über Cyclophosphankomplexe	26
2.2.	Darstellung von Cyclotriphosphankomplexen durch Reduktion von $RPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium	31
2.3.	Reaktion von $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ mit Bu_3P	37
2.4.	Spektroskopische Eigenschaften	41
2.4.1.	$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren	41
2.4.2.	IR-Spektren	58
2.4.3.	Massenspektren	61
3.	Diphosphen- und Phosphinidenkomplexe durch Reduktion von $MentPBr_2M(CO)_5$ mit Magnesium	64
3.1.	Diphosphene und Diphosphenkomplexe	64
3.1.1.	Darstellung von $(CO)_5Cr(Ment)P{=}P(Ment)Cr(CO)_5$	68

3.1.2. Eigenschaften und Reaktionen von $(CO)_5Cr(Ment)P=P(Ment)Cr(CO)_5$ 73

3.1.3. Darstellung und Eigenschaften von $(CO)_5W(Ment)P=P(Ment)W(CO)_5$ 82

3.1.4. Spektroskopische Eigenschaften 83

3.2. Phosphinidenkomplexe 89

3.2.1. Darstellung und Eigenschaften Menthylphosphiniden-verbrückter Komplexe 92

3.2.2. Spektroskopische Eigenschaften 100

4. $(CO)_5CrBr(PhP)_4BrCr(CO)_5$ durch partielle Reduktion von $PhPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium 107

4.1. Darstellung und Eigenschaften 109

4.2. Spektroskopische Eigenschaften 112

5. Diphosphankomplexe $(CO)_5MR(X)P-P(X)RM(CO)_5$ mit funktionellen Substituenten X (X=Hal, NEt_2, H) 119

5.1. Darstellung und Reaktionen halogensubstituierter Diphosphankomplexe $(CO)_5MR(X)P-P(X)RM(CO)_5$ 119

5.2. Reaktionen von $(CO)_5CrPh(Br)P-P(Br)PhCr(CO)_5$ 121

5.2.1. Reduktion mit Metallen 121

5.2.2. Reduktion mit $LiAlH_4$ - Darstellung von $(CO)_5CrPh(H)P-P(H)PhCr(CO)_5$ 124

5.2.3. Nucleophile Substitution - Darstellung von $(CO)_5CrPh(Bu)P-P(Bu)PhCr(CO)_5$ 125

5.3. Darstellung und Reaktionen von Metallcarbonyl-komplexen des Liganden $Ph(NEt_2)P-P(NEt_2)Ph$ 127

5.3.1. Darstellung von $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$, $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhCr(CO)_5$ und $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhW(CO)_5$ 128

5.3.2. Umsetzung von $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhCr(CO)_5$ bzw. $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$ mit HBr 130

5.4. Spektroskopische Eigenschaften und Struktur von Diphosphankomplexen $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)RM'(CO)_5$ 134

5.4.1. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren 134

5.4.2. IR-Spektren 140

5.4.3. Massenspektren 142

C Experimenteller Teil 146

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen 146

2. Ausgangsverbindungen 149

3. Pentacarbonyl-dibromorganophosphan-metall(0) 1 150

4. Cyclotriphosphankomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2 153

4.1. Reduktion von $RPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium 153

4.2. 1,2,3-Tricyclohexyl-pentacarbonylchrom(0)-cyclotriphosphan 2g durch Abspaltung einer $Cr(CO)_5$-Gruppe aus 1,2,3-Tricyclohexyl-1,2-bis[pentacarbonylchrom(0)]-cyclotriphosphan 2f mittels Bu_3P 158

5. Reduktion von Dibrom(-)menthylphosphan-Komplexen $MentPBr_2M(CO)_5$ 1f (M=Cr), 1h (M=W) 159

5.1. Diphosphenkomplexe 159

5.2. μ-(-)Menthylphosphiniden-bis[pentacarbonylchrom(0)] 6a 161

6.	μ-(1,4-Dibrom-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphan)-1,4-bis[pentacarbonylchrom(0)] 8	162
7.	Koordination von Diphosphanen R(X)P-P(X)R an Metallcarbonyle	163
8.	Verbrückte Diphosphankomplexe $(CO)_5CrR(X)P-P(X)RCr(CO)_5$ durch Reaktion koordinierter Liganden	166
8.1	μ-[1,2-Di(-)menthyldiphosphan]-bis[pentacarbonylchrom(0)] 10a	166
8.2.	μ-(1,2-Diphenyldiphosphan)-bis[pentacarbonylchrom(0)] 10a	167
8.3.	μ-(1,2-Dibutyl-1,2-diphenyldiphosphan)-bis-[pentacarbonylchrom(0)] 12	167
D	Zusammenfassung	169
E	Literaturverzeichnis	175
F	Anhang	191
1.	IR-Daten der dargestellten Verbindungen	191
2.	Übersicht über die benutzten Abkürzungen	195
3.	Numerierung der Verbindungen	196

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Einleitung und Konzeption

Bei der Reduktion von Dihalogenphosphanen RPX_2 mit Metallen sind theoretisch vier Arten von Reaktionsprodukten denkbar, nämlich

1. die den Carbenen und Nitrenen analogen Phosphinidene

   R P |

2. Diphosphene mit einer P=P-Doppelbindung

   RP=PR

3. Cyclophosphane unterschiedlicher Ringgröße n

   $(RP)_n$ $n \geq 3$ sowie

4. bei nur partieller Dehalogenierung kettenförmige Oligophosphane mit terminalen Halogensubstituenten X

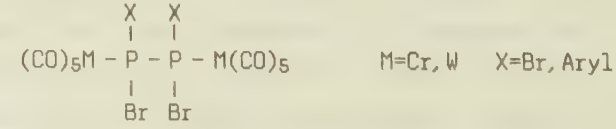
   $X(RP)_nX$ $n \geq 2$.

In der Regel werden jedoch nur relativ beständige Cyclophosphane der Ringgrößen n=4 und 5 erhalten *[1-7]*. Kettenförmige Oligophosphane mit Phosphor-Halogen-Funktionen *[6,8]*, Cyclophosphane der Ringgröße n=3 *[2,5,7]* sowie Diphosphene *[9-15]* bilden sich dagegen nur in wenigen Fällen. Die Existenz eines "Phosphobenzols" PhP=PPh wurde zwar schon sehr früh postuliert *[16,17]*. Genauere Untersuchungen zeigten jedoch, daß es sich hierbei um das Pentaphenylcyclopentaphosphan handelte *[2,18-21]*. Stabile Phosphinidene konnten bisher in keinem Fall isoliert werden.

Während nun die reduktive Enthalogenierung von Dihalogenphosphanen mit Metallen hinreichend untersucht wurde *[1, 2, 6, 22-34]*, war über das Verhalten der in $RPX_2M(CO)_5$ koordinierten Phosphane gegenüber Reduktionsmitteln bisher wenig bekannt *[35-37]*. Aus diesem Grunde sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden,

1. ob die Reduktion koordinierter Halogenphosphane zu anderen Produkten führt, als die analoge Umsetzung der freien Liganden und
2. ob hierbei Komplexverbindungen gebildet werden, die Liganden enthalten, die im freien Zustand instabil sind, wie etwa Phosphinidenkomplexe, koordinierte Diphosphene mit kleinen Substituenten R, lineare Oligophosphankomplexe oder Komplexe von Cyclophosphanen ungewöhnlicher Ringgrößen (n=3, 6, 7...).

Daß die Koordination des freien Elektronenpaars am Phosphor ein wirksames Mittel zur Stabilisierung unbeständiger Liganden darstellt, konnte in der Vergangenheit vielfach gezeigt werden *[6]*. Als Beispiel sei hier die Synthese koordinierter Brom-substituierter Diphosphane



genannt *[38-43, 45, 46]*, die als freie Liganden unbeständig sind bzw. in Lösung leicht disproportionieren.

Die stabilisierende Wirkung von Metallcarbonylresten beruht dabei einerseits darauf, daß das Metall aufgrund seiner niedrigen Oxidationsstufe Elektronendichte besitzt, die es zur Rückbindung in leere Ligandenorbitale befähigt. Dies ermöglicht z.B. den Ausgleich des Ladungsdefizites in Phosphinidenkomplexen $RP[ML_n]_2$ (vgl. Kap. 3.2.). Andererseits sollte die Blockierung des freien Elektronenpaars am Phosphor etwaige mit elektrophilem Angriff verbundene Reaktionen hemmen. Darüber hinaus stellt der Metallcarbonylrest wegen seines hohen Raumbedarfs eine wirksame sterische Abschirmung des Liganden dar.

Unter diesen Aspekten sollten die Chrom- und Wolframcarbonylkomplexe der Dibromphosphane $RPBr_2M(CO)_5$ 1 dargestellt (Kap. 1) und ihre Reduktion mit elementarem Magnesium, das sich in der Vergangenheit als ausgezeichnetes Reduktionsmittel für Organobromphosphane bewährt hat *[1, 3, 6, 28]*, untersucht werden (Kap. 2–4).

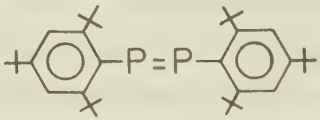
Bei dieser Reaktion sind für die koordinierten Verbindungen prinzipiell eine Reihe von Reaktionsprodukten möglich:

1. Phosphinidenkomplexe $R\underline{P}M(CO)_5$ bzw. $RP[M(CO)_5]_2$
   Derartige Verbindungen, für die es in der Literatur bis vor kurzem nur ein Beispiel gab *[44]* und die auch für die Gruppenhomologen Arsen *[47–59]* und Antimon *[60–62]* bekannt sind, enthalten den Phosphor in der seltenen trigonal-planaren Anordnung (bzgl. Darstellung und Bindungs-

verhältnissen in Phosphinidenkomplexen vgl. Kap. 3.2.) *[36, 44, 59, 64-66]*.

2. Diphosphenkomplexe $[(R)P{=}P(R)][M(CO)_5]_m$ mit m=1, 2

Diese enthalten entgegen der lange Zeit als allgemeingültig angesehenen "Doppelbindungsregel" *[67-70]* eine P=P-Bindung. Daß derartige Verbindungen im Falle sterisch anspruchsvoller Substituenten dennoch stabil sein können, konnte im Jahre 1981 von einer japanischen Arbeitsgruppe durch die Synthese des ersten stabilen Diphosphens



gezeigt werden *[9]*. Die Phosphoratome sind hierbei durch den sperrigen "Supermesityl"-Rest (R=2, 4, 6-Tri-t-butylphenyl) sterisch abgeschirmt. Im Falle der Komplexe $(CO)_5M(R)P{=}P(R)M(CO)_5$ und $(CO)_5M(R)P{=}P(R)$ dagegen sollten stabile Produkte auch für kleinere Reste R möglich sein, da der Phosphor hierin einen zusätzlichen Substituenten, die Metallcarbonylgruppe $M(CO)_5$, bindet. Ein solches am Komplex stabilisiertes Diphosphen $(CO)_5Cr(Ph)P{=}P(Ph)Cr(CO)_5$ konnte im Jahr 1984, also parallel zu dieser Arbeit, von *G. Huttner et al. [71]* isoliert werden.

3. Cyclophosphankomplexe $(RP)_n[M(CO)_5]_m$ mit $m \leq n$ und $n \geq 3$

   Wie schon erwähnt, bilden sich bei der Reduktion der Liganden RPX_2 mit Metallen bevorzugt Cyclotetra- und Cyclopentaphosphane, wobei mit zunehmender Sperrigkeit des Restes R die Bestandigkeit kleiner Ringgrößen zunimmt *[72, 73]*. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob durch Koordination des Phosphors an $M(CO)_5$-Gruppen die Stabilität von Cyclotetra- und Cyclotriphosphanen auch für kleine Reste R=Me, Et erhoht werden kann, so daß bei der Dehalogenierung bevorzugt Cyclophosphankomplexe kleiner Ringgrößen gebildet werden.

4. Kettenförmige Oligophosphankomplexe $[Br(RP)_nBr][M(CO)_5]_m$ mit $m \leq n$ und $n \geq 2$ bei nur partieller Reduktion des koordinierten Dihalogenphosphans

   Kettenformige Oligophosphane mit endständigen Halogen-Substituenten sind in der Regel instabile Verbindungen, die, vermutlich unter Beteiligung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome, leicht disproportionieren *[6, 74]*. Durch Koordination des Phosphors an Metall(0)-zentren laßt sich die Dismutierung in einigen Fallen verhindern *[6, 38-43, 45]*. Daher sollte die partielle Reduktion der Komplexe 1 moglicherweise die Synthese komplexgebundener, offenkettiger Oligophosphane $[Br(RP)_nBr][M(CO)_5]_m$ erlauben.

Ergänzend zu dieser Problemstellung sollten daruber hinaus noch Reduktions- und Substitutionsreaktionen des Zweikernkomplexes $(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}P(Br)PhCr(CO)_5$ untersucht werden. Die Reaktionen

des koordinierten Liganden sind insofern von besonderem Interesse, als über das Reaktionsverhalten des freien Liganden in Lösung aufgrund seiner Disproportionierung gemäß Gl.1 keine Aussage gemacht werden kann *[6]*.

(Gl.1) $$5\ Ph(Br)P\text{-}P(Br)Ph \rightleftharpoons 5\ PhPBr_2 + (PhP)_5$$

Über die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

B Allgemeiner Teil

1. Organodibromphosphankomplexe $RPBr_2M(CO)_5$

1.1. Darstellung

Wie einleitend erwähnt, sollte zunächst die Reduktion von Organodihalogenphosphankomplexen mit Magnesium untersucht werden. Wegen der im Vergleich zur P-Cl-Bindung höheren Reaktivitat der P-Br-Bindung wurden hierfür die Bromverbindungen $RPBr_2M(CO)_5$ 1 verwendet, von denen einige erstmalig synthetisiert werden mußten.

Von den zahlreichen Verfahren, die zur Darstellung von Metallcarbonylkomplexen tertiärer Phosphane bekannt und die in der Regel auch auf Chlorphosphane anwendbar sind *[22, 23, 75-86]*, lassen sich nur wenige auf die entsprechenden Bromphosphane übertragen. Die historisch gesehen erste und präparativ einfachste Methode der thermischen Umsetzung eines Phosphans mit ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen fuhrt im Falle der Bromphosphane nicht oder nur in unbefriedigenden Ausbeuten zu den gewünschten Komplexen *[6, 87]*. Offensichtlich laufen in diesen Fällen neben der Substitutionsreaktion Redoxprozesse unter Bildung unlöslicher Zersetzungsprodukte ab.

Die in den letzten Jahren immer mehr in den Vordergrund tretenden photochemischen Verfahren, insbesondere die indirekte Synthese nach Strohmeier *[63, 88]*, können hingegen sehr wohl zum Austausch von CO-Gruppen durch Bromphosphane angewendet werden. Während bei der Umsetzung von PBr_3 mit $Cr(CO)_5THF$ bzw. $W(CO)_5THF$ jedoch noch eine reduktive Nebenreaktion unter Bildung Br_2P-PBr_2-verbrückter Komplexe zu beobachten ist *[6, 38, 41]*, lassen sich die Komplexe $RPBr_2M(CO)_5$ (M=Cr, W) auf diesem Wege in guter Ausbeute darstellen.

Bei diesem Verfahren wird in einer photochemischen Reaktion bevorzugt ein CO in den Hexacarbonylen $M(CO)_6$ (M=Cr, W) durch THF substituiert (Gl. 2). Das entstandene Addukt $M(CO)_5THF$ wird in einem zweiten Reaktionsschritt ("Dunkelreaktion", Gl. 3) mit dem Liganden $RPBr_2$ umgesetzt, wobei das THF durch die weiche Lewis-Base Phosphan verdrängt wird.

(Gl. 2) $$M(CO)_6 + THF \xrightarrow{h\cdot\nu} M(CO)_5THF + CO$$

(Gl. 3) $$M(CO)_5THF + RPBr_2 \longrightarrow \underset{\underline{1}}{RPBr_2M(CO)_5} + THF$$

	M	R
1a	Cr	Me *[6]*
1b		Et
1c		i-Pr
1d		t-Bu
1e		c-Hex
1f		Ment
1g		Ph *[6]*
1h	W	Ment
1i		Ph *[6]*

Da der Reaktionsschritt 1 nur im Falle von M=Cr und W, nicht jedoch bei Einsatz von $Mo(CO)_6$ oder $Fe(CO)_5$ selektiv zur Substitution eines einzigen CO-Liganden führt *[63, 88]*, wurden im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Umsetzungen mit Chrom- und Wolframcarbonylen untersucht.

Es zeigte sich, daß auf diesem Wege sämtliche Verbindungen 1a-i glatt zugänglich sind. Nach chromatographischer Reinigung und anschließender Kristallisation aus n-Pentan erhält man die Komplexe hierbei in bis zu 90%iger Ausbeute, die damit durch dieses kombinierte Aufarbeitungsverfahren gegenüber den Angaben in loc. cit. *[6]* erheblich verbessert werden konnte. Die gelb bis orange gefarbten, kristallinen Substanzen sind selbst bei Luftzutritt bemerkenswert stabil, und zersetzen sich sichtbar erst nach Tagen oder Wochen. In Lösung dagegen sind sie unter diesen Bedingungen nur kurze Zeit beständig. Sie losen sich gut in den gangigen aprotischen Lösungsmitteln und lassen sich unzersetzt schmelzen. Die Wolfram-Komplexe sind lichtempfindlich. Tab. 1 faßt die physikalischen Daten der Komplexe 1a-i zusammen.

Komplex	M	R	Farbe	Schmp. [°C]	Ausbeute [%]
1a	Cr	Me	gelb-orange	42.5	73
				38.5-40	57[6]
1b	Cr	Et	gelb-orange	18.0	78
1c	Cr	i-Pr	gelb	16.0	88
1d	Cr	t-Bu	zitronengelb	111.5	79
1e	Cr	c-Hex	zitronengelb	29.0	68
1f	Cr	Ment	zitronengelb	45.0	77
1g	Cr	Ph	orange	41.0	74
				44-44.5	52[6]
1h	W	Ment	hellgelb	72.0	53
1i	W	Ph	tiefgelb	31-32	54[6]

Tab. 1 Eigenschaften der Komplexe $RPBr_2M(CO)_5$ 1

Unter der Kurzbezeichnung Ment soll in dieser Arbeit stets der (-)Menthylrest verstanden werden, wie er in den natürlich vorkommenden Menthylderivaten vorliegt.

1.2. Spektroskopische Eigenschaften

1.2.1. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

Die Komplexe 1a-1 zeigen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum scharfe Singuletts, die gegenüber den Signalen der freien Phosphane $RPBr_2$ teils zu hohem, teils zu niedrigem Feld verschoben sind.

Die Koordination tertiärer Phosphane, Phosphite und Aminophosphane an ein Metallatom ist mit einer Verschiebung der Phosphorresonanz zu tiefem Feld verbunden *[89-91]*. Für die Chrom-Komplexe tertiärer Phosphane beträgt die Koordinationsverschiebung $\Delta\partial p = \partial p(Komplex) - \partial p(Ligand)$ im allgemeinen ca. +60ppm *[6, 90]*. Diese Tieffeldverschiebung wird mittels zweier Theorien gedeutet:

1) Bei der Koordination eines Phosphoratoms an ein Übergangsmetall in Form einer (P→M)-O-Donorbindung wird Elektronendichte vom Phosphor auf das Metall übertragen, woraus eine Entschirmung des Phosphors resultiert *[89-92]*.

2) Das freie Elektronenpaar in Phosphanen besitzt starken s-Charakter und ermoglicht eine optimale Abschirmung des Kerns. Bei der Komplexbildung wird durch Hybridisierung der s-Charakter herabgesetzt und dadurch der Phosphor weniger effektiv abgeschirmt *[6, 93]*.

Darüber hinaus hangen die chemischen Verschiebungen in einer Reihe homologer Phosphane $RPPh_2$ und Phosphankomplexe $RPPh_2Cr(CO)_5$

(R=Me, Et, Bu, Ph, i-Pr, t-Bu) hauptsächlich von sterischen Faktoren ab *[90, 94]*. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1a graphisch dargestellt:

Variiert man im Liganden $RPPh_2$ den Substituenten R, so steigt die Phosphorresonanz linear mit der Sperrigkeit des Restes – ausgedrückt durch den Tolman'schen Kegelwinkel Θ (Bzgl. der Ermittlung von Θ vgl. Tab. 2) *[95, 96]* – stark an (Abb. 1a). Dieselbe Abhängigkeit gilt auch für die Komplexe $RPPh_2Cr(CO)_5$, wobei der Anstieg hier jedoch etwas geringer ist (Abb. 1a). Hiermit in Einklang steht die Theorie, nach der durch sperrige Substituenten der s-Charakter des einsamen Elektronenpaars herabgesetzt werden kann *[97]*. Dies trifft sowohl für den freien als auch für den koordinierten Liganden $RPPh_2$ zu. Die dadurch bedingte Entschirmung des Phosphors ist bei den Komplexen jedoch offenbar geringer, so daß die Koordinationsverschiebung $\Delta\partial p$ (d.h. der Abstand der beiden Kurven in Abb. 1a) in der Reihe der Reste Me > Bu > Ph > Et > i-Pr > t-Bu leicht abnimmt (Abb. 2).

Grim et al. erklären diesen Verlauf dadurch, daß der s-Charakter des freien Elektronenpaars in Phosphanen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ohnehin schon relativ gering ist, so daß eine weitere Verminderung als Folge der Koordination des Phosphors wesentlich weniger zum Tragen kommt *[97]*.

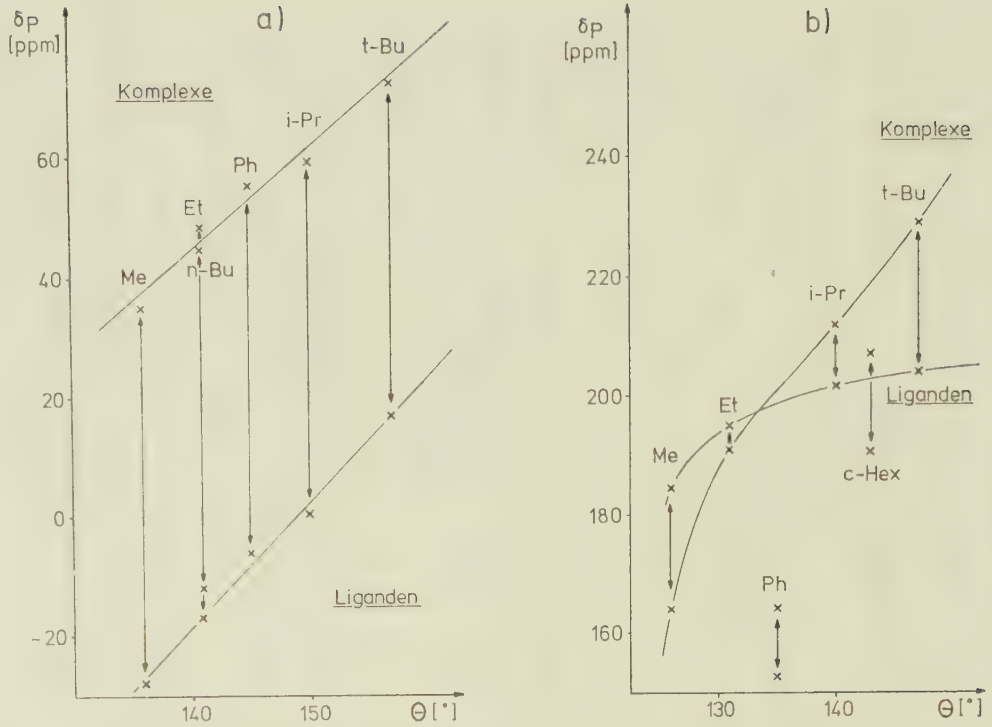


Abb. 1 Abhängigkeit der δp-Werte vom Tolman'schen Kegelwinkel Θ;
a) L=RPPh$_2$, b) L=RPBr$_2$ für die Liganden L und Ihre Komplexe LCr(CO)$_5$

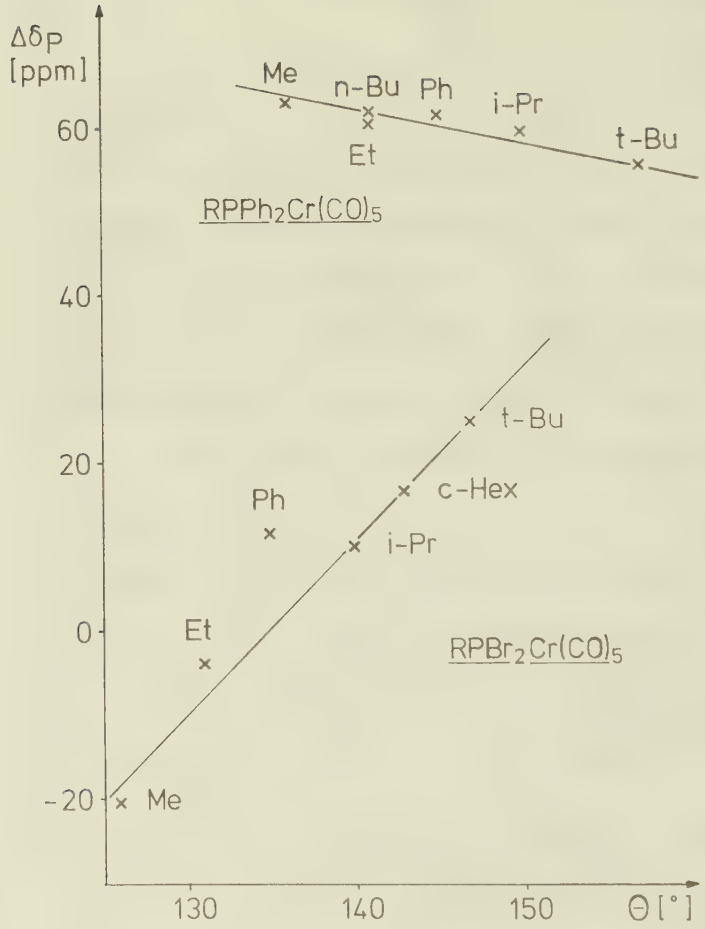


Abb. 2 Abhangigkeit der Koordinationsverschiebung Δδp vom Tolman`schen Kegelwinkel Θ für die Komplexe $RPBr_2Cr(CO)_5$ 1 und $RPPh_2Cr(CO)_5$

Ein ganz anderes Verhalten zeigen dagegen die Dibromphosphane $RPBr_2$ *[6]* und die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe $RPBr_2Cr(CO)_5$ 1. Die Zusammenhänge zwischen Θ, ∂p bzw. $\Delta\partial p$ für diese Verbindungen sind in den Abbildungen 1b und 2 dargestellt:

Die chemischen Verschiebungen der freien Liganden steigen in Abhängigkeit von Θ nur relativ wenig und nichtlinear an. Offenbar treten neben den genannten sterischen Faktoren, die eine Tieffeldverschiebung der Phosphane mit sperrigem Substituenten R bewirken, in den Bromphosphanen gegenläufige Effekte auf, die eine Abschirmung des Phosphoratoms bewirken und vermutlich elektronische Ursachen haben. Dagegen beobachtet man bei den Komplexen 1 einen ungewöhnlich starken Anstieg von ∂p mit steigendem Kegelwinkel (Ausnahmen: R=c-Hex, Ph).

Die Koordinationsverschiebung $\Delta\partial p$ für die Dibromphosphankomplexe 1 ist im Gegensatz zu den tertiären Phosphankomplexen $RPPh_2Cr(CO)_5$ für kleine Reste R negativ und steigt proportional zu Θ stark an (Abb. 2).

Schon in früheren Arbeiten wurde beobachtet, daß halogensubstituierte Phosphane und Diphosphane ungewohnlich kleine und sogar negative Koordinationsverschiebungen zeigen *[6]*. Eine Erklärung für dieses als "Halogeneffekt" bezeichnete Phanomen gibt es jedoch bisher nicht.

Insgesamt erscheint die Interpretation des ^{31}P-NMR-spektroskopischen Verhaltens von Halogenphosphanen und ihrer Komplexe problematisch, da eine ganze Reihe von Faktoren zu berücksichtigen sind: Einfluß durch -Donor- und π-Rückbindung zum und vom Metallatom, paramagnetische Anteile, induktiver Effekt der Substituenten am Phosphor, Ringströme bei phenylsubstituierten Verbindungen, Änderung der Hybridisation, sterische Effekte. Neben diesen Effekten, die auch bei anderen Phosphanen und Phosphankomplexen eine Rolle spielen, muß für die Halogenphosphane und ihre Komplexe noch die Möglichkeit zur Ausbildung von P-Halogen-Doppelbindungsanteilen in Betracht gezogen werden *[6, 93, 98]*. Die Daten zeigen jedoch, daß der "Halogeneffekt" in der Reihe der Liganden $R_2PX < RPX_2 < PX_3$ (R=Alkyl, Aryl, X=Cl, Br, J) mit steigender Anzahl der Halogenatome und mit steigender Atommasse des Halogens erheblich zunimmt *[6]*. Während der Effekt bei den Liganden R_2PCl und R_2PBr nicht auftritt oder nur schwach ausgeprägt ist, ist er bei den hier beschriebenen Komplexen $RPBr_2Cr(CO)_5$ deutlich zu beobachten ($\Delta\delta p$= -20 bis +25ppm). Im Falle des RPJ_2 sowie den Trihalogenphospanen ist seine Auswirkung noch erheblich starker ($\Delta\delta p$ bis zu -291ppm) *[98, 99]*. Doch erlauben auch die in dieser Arbeit gemachten experimentellen Befunde keine befriedigende Interpretation des "Halogeneffektes".

Im Vergleich zu den bei den Chrom-Komplexen $RPBr_2Cr(CO)_5$ (mit R=Ment bzw. Ph) beobachteten Werten ist die Koordinationsverschiebung bei den analogen Wolframverbindungen 1h und 1i stark

negativ (Tab. 2). Offenbar kommt hier der "Halogeneffekt" stärker zum Tragen. Dies hängt vermutlich auch damit zusammen, daß die Koordinationsverschiebung bei Koordination von Phosphanen an Wolfram im allgemeinen weniger positiv ist als bei Koordination an Chrom *[6, 91, 93]*.

Tab. 2 faßt die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Dibromphosphane $RPBr_2$ und ihrer Komplexe 1a-i zusammen.

	R	M	∂p [ppm] $RPBr_2$	$RPBr_2M(CO)_5$	$\Delta\partial p$ [ppm]	Θ [°]	J_{PW} [Hz]
1a	Me	Cr	184.3	163.8	-20.5	126	
1b	Et		194.7	190.9	- 3.8	131	
1c	i-Pr		201.5	211.4	+ 9.9	140	
1d	t-Bu		203.8	228.9	+25.1	147	
1e	c-Hex		190.5	206.7	+16.2	143	
1f	Ment		214.0[B]	207.8	- 6.2	-	
1g	Ph		152.5	163.8	+11.3	135	
1h	Ment	W	214.0[B]	126.0[T]	-88.0	-	305
1i	Ph		152.5	76.7	-75.8	135	332

Tab. 2 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Komplexe $RPBr_2M(CO)_5$ 1 in Pentan, (T: in Toluol), der freien Liganden $RPBr_2$ (B: in Benzol) *[6]* sowie die Tolman'schen Kegelwinkel Θ; $\Theta = 2/3 \sum \Theta_i/2$, Θ_i=Kegelwinkel der symmetrischen Phospane PR_3 bzw. PBr_3 *[96]*

1.2.2. IR-Spektren

Komplexe vom Typ $LM(CO)_5$ besitzen lokale C_{4v}-Symmetrie, wenn man L als punktförmigen Liganden betrachtet. Die $M(CO)_5$-Gruppe zeigt bzgl. der CO-Valenzschwingungen ein charakteristisches Absorptionsmuster, das zur Identifizierung der Komplexe 1 beiträgt (Abb. 3).

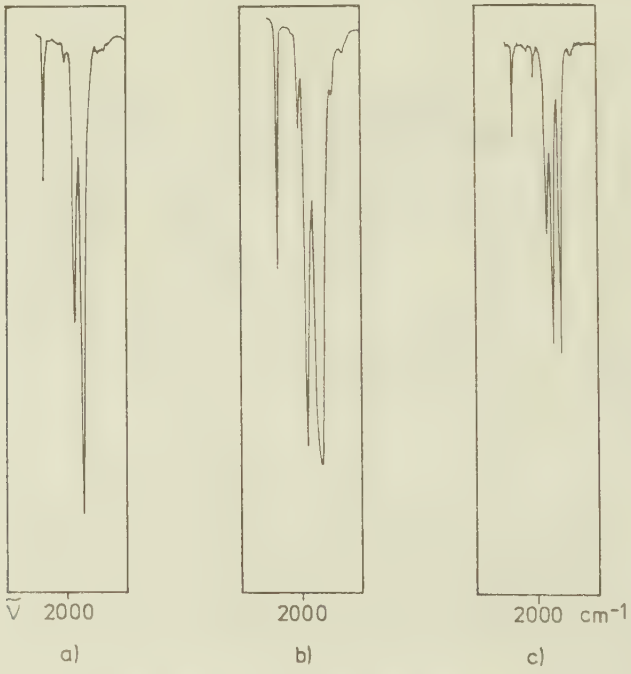


Abb. 3 IR-Spektren der Komplexe $RPBr_2Cr(CO)_5$ in $CHCl_3$, a) R=Ph, b) R=Me, c) R=t-Bu im Bereich der CO-Valenzschwingungen

Für Carbonylkomplexe dieser Symmetrie sind vier CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$, E (zweifach entartet) und B_1 zu erwarten (Abb. 4), von denen bei strenger C_{4v}-Symmetrie nur die ersten drei IR-aktiv sind *[100]*.

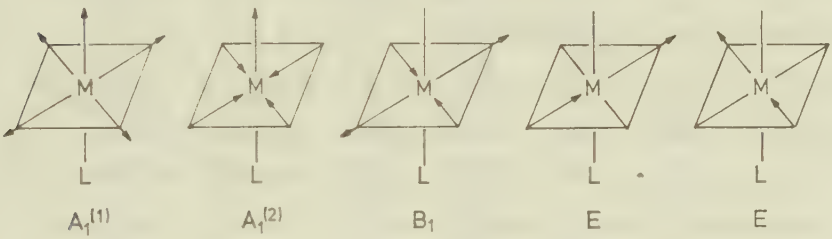


Abb. 4 CO-Valenzschwingungen in Carbonylkomplexen $LM(CO)_5$ mit lokaler C_{4v}-Symmetrie

Da der Ligand $RPBr_2$ durch seine Eigensymmetrie, die maximal C_s sein kann, die C_{4v}-Symmetrie des $M(CO)_5$-Restes verzerrt, ist auch die B_1-Schwingung zu einem gewissen Grad IR-aktiv und tritt mit geringer Intensität in den Spektren auf. Außerdem beobachtet man für die Komplexe 1b-f und 1h ein Aufspalten der E-Bande (vgl. Abb. 3c). Dies deutet darauf hin, daß die äquatorialen CO-Gruppen nicht mehr äquivalent sind, sondern vermutlich durch den sperrigen, niedrig symmetrischen Liganden L aus ihrer idealen Lage gedrängt werden, und die Entartung der E-Bande aufgehoben wird *[35, 36, 100-102]*.

Bei den Komplexen 1a, 1i und 1g beobachtet man diese Aufspaltung nicht. Für 1a ist die E-Bande lediglich verbreitert (vgl. Abb. 3b). Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Liganden $MePBr_2$ und $PhPBr_2$ eine ähnlich hohe Eigensymmetrie besitzen wie PBr_3, dessen Komplexe $PBr_3M(CO)_5$ im IR-Spektrum ebenfalls keine Aufspaltung der E-Bande zeigen *[6]*.

Die im langwelligen Spektrenbereich (zwischen 700 und 500cm^{-1}) auftretenden MCO-Deformationsschwingungen gehören den Rassen A_1, E (drei Banden), B_1, B_2 und A_2 an. Davon geben die A_1- und die E-Schwingungen Anlaß zu Absorptionen im IR-Bereich. Gewöhnlich beobachtet man jedoch nur drei Banden, nämlich die A_1- und zwei E-Schwingungen. Die MC-Valenzschwingungen gehören denselben Rassen wie die CO-Valenzschwingungen an und treten im IR-Spektrum im Bereich von 300 bis 500cm^{-1} auf. In diesem Bereich liegen bei den Komplexen 1 auch starke Ligandenbanden, u.a. die P-Br-Valenzschwingungen, so daß eine Zuordnung problematisch ist und deshalb an dieser Stelle darauf verzichtet werden soll. In den Tabellen 3 und 4 sind die CO-Valenz- und MCO-Deformationsschwingungen der Komplexe 1a-i zusammengestellt und versuchsweise zugeordnet.

Komplex	M	R	$\tilde{\nu}$(CO) [cm^{-1}] $A_1^{(1)}$	B_1	$A_1^{(2)}$	E	E
1a	Cr	Me	2080	2008	1990	–	1966
1b	Cr	Et	2080	2005	1990	1976	1966
1c	Cr	i-Pr	2088	2005	1987	1976	1963
1d	Cr	t-Bu	2077	2005	1983	1973	1960
1e	Cr	c-Hex	2077	2005	1984	1973	1961
1f	Cr	Ment	2072	2005	1981	1970	1958
1g	Cr	Ph	2075	2009	1986	1974	–
1h	W	Ment	2086	2005	1979	1972	1959
1i ^{cH}	W	Ph	2089	2006	1985	1975	–

Tab. 3 IR-Spektren der Komplexe $RPBr_2M(CO)_5$ 1 in Pentan im Bereich der CO-Valenzschwingungen, cH : in c-Hexan

Komplex	δ(MCO) [cm^{-1}]		
1a	655	633	530
1b	655	637	531
1c	662	641	534
1d	660	644	536
1e	659	640	533
1f	660	642	535
1g	655	635	530
1h	587	563	487
1i	588	565	

Tab. 4 MCO-Deformationsschwingungen der Komplexe 1 in KBr

1.2.3. Massenspektren

Die EI-Massenspektren der Komplexe 1a-g zeigen im oberen Massenbereich ein weitgehend einheitliches Fragmentierungsverhalten (Abb. 5).

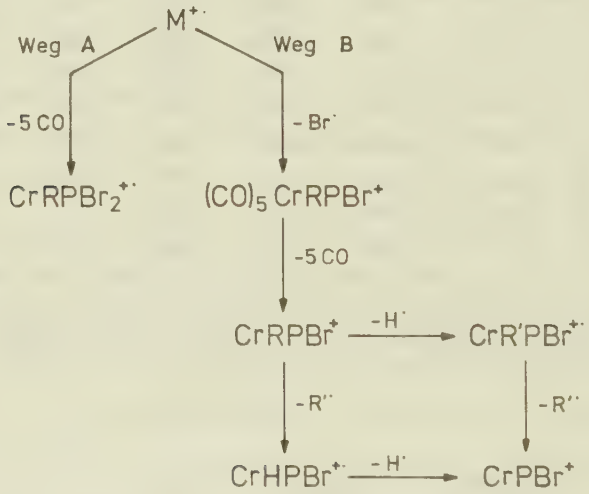


Abb. 5 Fragmentierung der Komplexe $RPBr_2Cr(CO)_5$ 1a-g unter EI-Bedingungen

Neben dem Molekülion treten zwei Serien von CO-Abspaltungen auf. Gemäß Weg A werden im Molekülion sukzessive alle Cr-C-Bindungen gespalten. Die zweite Serie resultiert aus dem gemäß Weg B gebildeten Bruchstück $(CO)_5CrRPBr^+$. Während jeweils die Abspaltung von ein oder zwei CO-Gruppen von geringer Bedeutung ist, sind die Peaks, die durch die Abspaltung sämtlicher CO-Gruppen hervorgerufen werden, von hoher Intensität und das

Fragment $CrRPBr_2^{+\cdot}$ bildet bei allen Komplexen, ausgenommen 1f (R=Ment), den Basispeak.

Die Intensität, mit der das jeweilige Molekülion im Massenspektrum auftritt, hängt offenbar von der Fragmentierungstendenz des Substituenten R ab. Während in den Spektren von 1a (R=Me) und 1g (R=Ph) das Molekülion $M^{+\cdot}$ mit hoher Intensität auftritt, ist $M^{+\cdot}$ bei 1f (R=Ment) sehr intensitätsschwach. Dafür finden sich bei letzterem Fragmente hoher Intensität im niedrigen Massenbereich, die aus Fragmentierungen des Menthylrestes stammen. Der Basispeak resultiert bei 1f aus $C_6H_{11}^{+\cdot}$ (m/z=83). Ein analoger Trend wurde auch bei den freien Phosphanen $RPBr_2$ beobachtet *[6]*.

In Tab. 5 sind die Intensitäten der häufigsten Fragmentionen der Komplexe 1a-i zusammengestellt. Abb. 6 zeigt ein typisches EI-Massenspektrum mit den dazu berechneten Isotopenmustern für die entsprechenden Elementkombinationen $CrBr_2$ und CrBr.

In den EI-Massenspektren der Komplexe 1h und 1i erstrecken sich die Signale der Wolfram-haltigen Fragmente aufgrund der Isotopenverteilung über neun Masseneinheiten hoher Intensität, so daß oft Signalüberlagerungen auftreten und die Intensitäten der Fragmentionen nur zum Teil bestimmt werden konnten. Im übrigen verhalten sich die Wolfram-Verbindungen bzgl. ihres Fragmentierungsverhaltens wie die homologen Chrom-Komplexe.

Fragmention	1a M= Cr R= Me	1b Cr Et	1c Cr i-Pr	1d Cr t-Bu	1e Cr c-Hex	1f[a] Cr Ment	1g Cr Ph	1h[a] W Ment	1i W Ph
$M^{+\cdot}$	58	33	30	31	26	4	41	14	63
- CO	4	-	-	4	4	-	6	-	3
- 2CO	9	-	-	5	3	-	3	x	41
- 3CO	47	29	28	30	34	4	43	x	36
- 4CO	61	51	47	60	86	14	53	x	50
$MAPBr_2^{+\cdot}$	100	100	100	100	100	25	100	x	100
$(M^{+\cdot}-Br)$	47	27	24	19	24	2	10	x	x
- CO	12	14	14	13	12	-	4	-	-
- 2CO	-	7	-	3	-	-	6	x	x
- 3CO	12	17	23	18	17	-	9	x	x
- 4CO	26	x	30	21	26	-	10	x	x
$MAPBr^{+\cdot}/-H$	55	49	63	x	67	14	34	x	x
$MHPBr^{+\cdot}/-H$	x	49	49	42	43	-	-	-	-
$MBr^{+\cdot}$	31	50	38	21	x	-	7	-	-

Tab.5: Intensitäten[%] der metallhaltigen Fragmentionen aus den EI-Massenspektren der Komplexe $APBr_2M(CO)_5$ **1**

x : Intensitäten konnten aufgrund von Signalüberlagerungen nicht bestimmt werden

a : bezogen auf den Basispeak $C_6H_{11}^{+\cdot}$

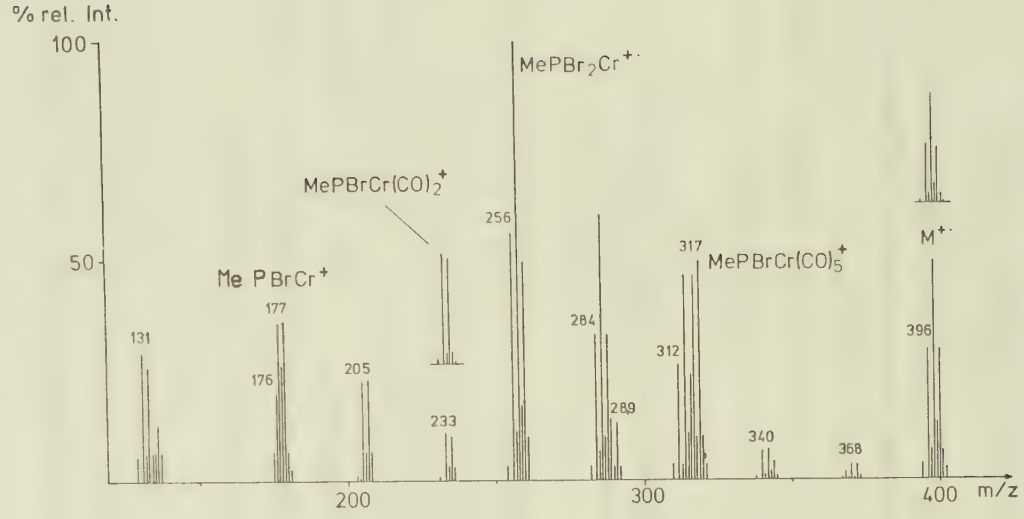


Abb. 6 EI-Massenspektrum von $MePBr_2Cr(CO)_5$ 1a und berechnete Isotopenverteilung einzelner Fragmentionen

2. Cyclotriphosphankomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5)]_m$

2.1. Allgemeines über Cyclophosphankomplexe

Untersuchungen über das Koordinationsverhalten von Cyclopolyphosphanen gegenüber Metallcarbonylen führten zu einer Reihe von Komplexen, die den Phosphorring als ein- oder mehrzähnigen Liganden bzw. als Chelatliganden enthalten. Im folgenden soll eine Übersicht über die bisher gesicherten Verbindungen gegeben werden *[103]*.

1. Cyclophosphane $(RP)_n$ können einzähnig oder als Brücken-Liganden fungieren. Beispiele hierfür sind:

   a $(RP)_5M(CO)_5$ M=Cr, Mo, W; R=Ph, Et *[104-106]*

   b $(PhP)_5Ni(CO)_3$ *[107]*

   c $(PhP)_3[Mn(CO)_2Cp]_3$ *[108]*

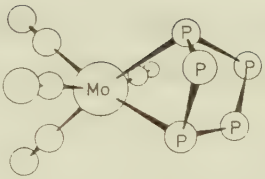
   d $(RP)_3[M(CO)_5]_m$ M=Cr, W; R=t-Bu, i-Pr; m=1, 2 *[109, 110]*

   e $(c\text{-}HexP)_4[Fe(CO)_4]_2$ *[111]*

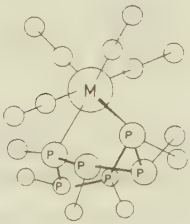
   Die Intaktheit des $(c\text{-}HexP)_4$-Ringes in dieser Verbindung ist allerdings nicht gesichert *[103]*.

2. Durch Koordination von zwei oder mehr Phosphoratomen eines Cyclophosphans an ein und dasselbe Metallatom können Chelatkomplexe gebildet werden, z. B.

f $(EtP)_5Mo(CO)_4$ *[112]*

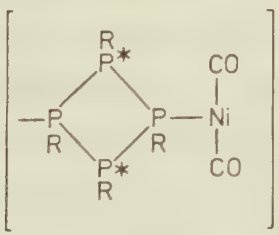


g $(MeP)_6M(CO)_4$ M=Cr, W *[113]*



3. Von *Burg und Mahler [114]* sowie *Issleib und Keil [111]* werden polymere Nickelkomplexe von Cyclotetraphosphanen dokumentiert, in denen der Phosphorcyclus als Brücke zwischen zwei Metallatomen fungiert und zum Teil zusätzlich noch terminale $Ni(CO)_3$-Gruppen bindet.

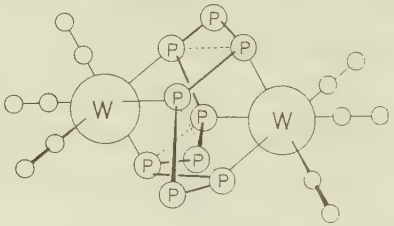
i



R=CF_3 *[114]*, c-Hex *[111]* P* = P → $Ni(CO)_3$

4. Im Komplex $(MeP)_9W_2(CO)_6$ k ist ein Cyclononaphosphan in einer Cuban-ähnlichen Struktur über sechs Koordinationsstellen an zwei $W(CO)_3$-Zentren gebunden *[113]*.

k



Mit Ausnahme der Darstellung des Komplexes c *[108]* gehen alle Synthesen von freien Cyclophosphanen aus, auf deren Zugänglichkeit und Stabilität man daher angewiesen ist. In einigen Fällen, nämlich bei der Synthese der Verbindungen g und k, tritt jedoch während der Reaktion eine Ringerweiterung auf, die zu Komplexen mit ungewöhnlich großen Cyclophosphanliganden führt *[113]*.

Speziell der Darstellung von Cyclotriphosphankomplexen sind mit diesen Methoden also Grenzen gesetzt, da die freien Ringe $(RP)_3$ bisher nur für die Reste R = t-Bu *[5, 115-117]*, s-Bu, i-Pr *[7, 118]*, c-Hex *[119]*, $i\text{-}C_3F_7$ *[120]*, C_2F_5 *[121]*, nicht aber für Me, Et und Ph *[72, 122, 123]* dargestellt werden konnten. Offenbar hängt die Stabilität solcher Phosphordreiringe $(RP)_3$ stark von sterischen Eigenschaften der Substituenten R ab. Während die Stammverbindung $(PH)_3$ nicht in Substanz faßbar ist und bisher lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte *[124, 125]*,

zeigt ein Ringgrößenvergleich der bei der Dehalogenierung von Organodihalogenphosphanen mit Magnesium entstehenden Cyclophosphane $(RP)_n$, daß sterisch anspruchsvolle Reste die Stabilität kleiner Ringe mit n=3 und 4 erhöhen (Tab. 6).

R	n	Lit.
Me	5	*[2, 3]*
Et	4, 5	*[2, 3]*
i-Pr	3, 4, 5	*[2, 7]*
s-Bu	3, 4	*[2, 7]*
n-C_8H_{17}	4, 5	*[2]*
c-Hex	4	*[6]*
t-Bu	3, 4	*[5]*
Ment	4	*[6]*
Ph	5, 6	*[1-4]*

Tab. 6 Cyclophosphane $(RP)_n$ durch Reduktion von RPX_2 (X=Cl, Br) mit Magnesium

Dreiringe entstehen bei diesem Verfahren nur im Falle der Substituenten R=i-Pr, s-Bu, t-Bu, doch wird auch hier gleichzeitig die bevorzugte Bildung von Vierringen beobachtet.

Aus diesem Grunde konnten bisher nur wenige Komplexe von Cyclotriphosphanen aus den Liganden nach der indirekten Strohmeier-Synthese gewonnen werden *[109]* (Gl. 4 und 5).

(Gl. 4) $(RP)_3 + M(CO)_5THF \longrightarrow (RP)_3M(CO)_5 + THF$

2d, e, m, n

(Gl. 5) 2d + $Cr(CO)_5THF \longrightarrow (RP)_3[Cr(CO)_5]_2 + THF$

2c

	2c	2d	2e	2m	2n
R	i-Pr	i-Pr	t-Bu	i-Pr	t-Bu
M	Cr	Cr	Cr	W	W

2.2. Darstellung von Cyclotriphosphankomplexen durch Reduktion von $RPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium

In der vorliegenden Arbeit konnten nun durch Dehalogenierung koordinierter Dibromorganophosphane mit Magnesium - ein Verfahren, das, wie schon erwähnt, bei den freien Liganden zu Cyclophosphanen verschiedener Ringgrößen führt (Tab. 6) - gezielt ein- oder mehrkernige Cyclotriphosphankomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2 hergestellt werden (Gl. 6).

(Gl. 6) $3\ \underset{\underline{1}}{RPBr_2Cr(CO)_5} \xrightarrow{Mg/THF} \underset{\underline{2}}{(RP)_3[Cr(CO)_5]_m} + 3\ MgBr_2 + (3-m)[Cr(CO)_5]$

	R	m
2a	Me	3
2b	Et	3
2c	i-Pr	2
2e	t-Bu	1
2f	c-Hex	2
2h	Ph	2

Bei der Reaktion gemäß Gl. 6 werden neben der Dehalogenierung von 1 zum Teil auch noch ein oder zwei $Cr(CO)_5$-Gruppen abgespalten. Dabei erhält man je nach sterischen Anforderungen des Substituenten R dreikernige $(RP)_3[Cr(CO)_5]_3$ (R=Me, Et), zweikernige $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ (R=i-Pr, c-Hex, Ph) oder einkernige Dreiringkomplexe $(RP)_3Cr(CO)_5$ (R=t-Bu). Untersucht man jedoch die nach Gl. 6 erhaltenen Reaktionslösungen ^{31}P-NMR-spektroskopisch (vgl. Kap. 2.4.), so zeigt sich, daß bei der Reduktion von 1c, 1e

und 1g (R=i-Pr, c-Hex, Ph) sowohl ein- als auch zweikernige Komplexe gebildet werden, von denen sich jedoch nur letztere, also 2c, 2f und 2h isolieren ließen. In diesen drei Fällen bietet der Ligand $(RP)_3$ zwar anscheinend genügend Raum zur Koordination von zwei Chromcarbonylgruppen, jedoch wird eine davon sehr leicht unter dem Einfluß des Donorlösungsmittels THF abgespalten (vgl. Kap. 2.3.).

Die hier geschilderte Synthese hat den großen Vorteil, daß auch solche Dreiringe durch Koordination stabilisiert werden können, die als freie Liganden nicht beständig sind: $(MeP)_3$, $(EtP)_3$ *[73]* und $(PhP)_3$ *[123, 126]*.

Die bevorzugte Bildung von Cyclophosphankomplexen der Ringgröße n=3 bei der Reduktion von $RPBr_2Cr(CO)_5$ ist nicht erstaunlich, da, wie bereits erwähnt, die Tendenz zur Ausbildung kleiner Ringe mit zunehmender Raumerfüllung der Substituenten am Phosphor ansteigt (vgl. Tab. 6) *[12]*. Ein weiterer Aspekt könnte zur Erklärung der nahezu alleinigen Entstehung von Dreiringkomplexen beitragen:

Betrachtet man die kleinen Ringe mit n=3 und 4 in bezug auf sterisch günstige Koordinationsstellen (Abb. 7), so fällt auf, daß im Dreiring zwei P-Atome für eine Koordination an einen Metallcarbonylrest begunstigt sind, nämlich P^1 und P^3, da die sperrige $M(CO)_5$-Gruppe hier nur zu einem der beiden Substituenten R cis-ständig ist. Demgegenüber ist im Cyclotetraphosphan die sterische Beeinflussung eines Metall-

carbonylrestes durch zwei cis-ständige Reste R an allen P-Atomen gleich.

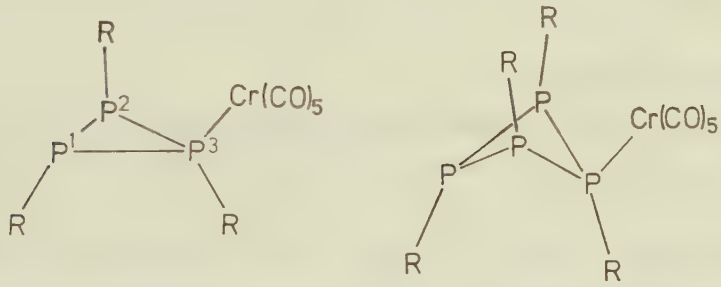


Abb. 7 Sterische Gegebenheiten in Komplexen von P_3- und P_4-Ringen

Diese Überlegungen werden durch die Beobachtung gestützt, daß $(t\text{-BuP})_4$ selbst mit überschüssigem $Cr(CO)_5THF$ keine Komplexe bildet *[127]*, während sich der entsprechende Dreiring $(t\text{-BuP})_3$ bei derselben Reaktion praktisch quantitativ zu 2e umsetzt *[109]*.

In einem Fall allerdings, nämlich bei der Reduktion des Phenyl-substituierten Komplexes 1g, konnte NMR-spektroskopisch eine Substanz identifiziert werden, die im protonenentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein $[AX]_2$-Spinsystem aufwies. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten (∂P_X=71.9, ∂P_A=28.5ppm; J_A bzw. J_X = 93 bzw. 128Hz, J bzw. J´= 148 bzw. 120Hz) deuteten darauf hin, daß es sich bei der Verbindung höchstwahrscheinlich um einen zweikernigen Komplex des Cyclotetraphosphans $(PhP)_4[Cr(CO)_5]_2$ 3

handelt. Ähnliche Datensätze erhielt auch *J. Fenske* bei der Umsetzung von Tetracyclohexylcyclotetraphosphan mit $Cr(CO)_5THF$ *[127]*.

Zur Darstellung von 2

Die eigentliche Umsetzung der Ausgangsverbindungen 1a-e und 1g mit Magnesium gemäß Gl.6 erfolgt nun derart, daß durch Zugabe von THF zu den Edukten die Reaktion in Gang gesetzt wird. Der Beginn der exothermen Reaktion ist dabei durch eine Dunkelfärbung der Lösung gekennzeichnet. Die Dauer der jeweiligen Reaktion unterliegt starken Schwankungen; der Reaktionsverlauf läßt sich jedoch sehr gut IR-spektroskopisch verfolgen. Dabei können die $A_1^{(1)}$-CO-Valenzschwingungen, die im Bereich von 2000-2100cm^{-1} scharfe Absorptionsbanden bedingen, zur Indikation des Reaktionsendpunktes dienen.

Wie Abb.8 am Beispiel der Reduktion von 2b zeigt, verschwindet die Bande des Eduktes bei 2080cm^{-1} bis zum Reaktionsende nach 85min fast völlig, während die Bande des Cyclotriphosphankomplexes 2b bei 2065cm^{-1} laufend an Intensität zunimmt.

Um Folgereaktionen zu vermeiden, wird nach vollständiger Reduktion des Eduktes sofort vom ungelösten Magnesium abfiltriert und das THF im Vakuum entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt chromatographisch sowie durch Tieftemperaturkristallisation.

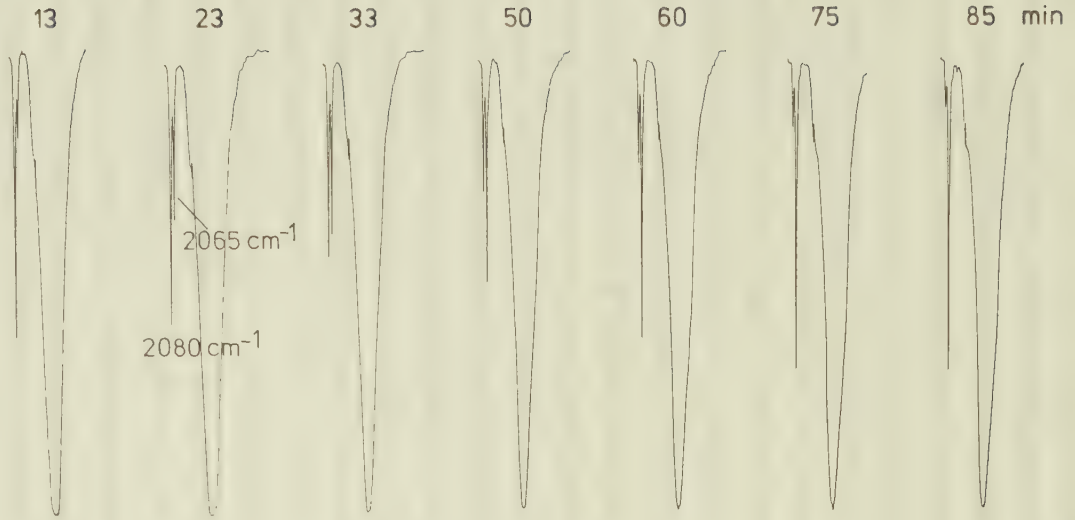


Abb. 8 IR-Reaktionskontrolle der Reduktion von $EtPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium in THF; Spektrum im Bereich der CO-Valenzschwingungen (2100-1900cm^{-1})

Allgemeine Eigenschaften von 2

Alle Komplexe bilden gelbe Kristalle, deren Farbintensität u.a. von der Anzahl der Chromatome im Molekül abhängt. Während z.B. der einkernige Komplex des Tricyclohexylcyclotriphosphans 2g hellgelbe, durchscheinende Kristalle bildet, ist der dreikernige Triethylcyclotriphosphankomplex 2b gelb-orange gefärbt. Im kristallinen Zustand sind die Komplexe bei Raumtemperatur unter Inertgas monatelang beständig, selbst an Luft erfolgt erst nach Tagen merkliche Zersetzung unter Grünfärbung. Ihre Lösungen sind jedoch selbst unter inerten Bedingungen nur kurze Zeit haltbar.

Die Löslichkeit der Verbindungen 2 hängt ebenfalls vom Molverhältnis Phosphan/Metall ab. Dies wird am Beispiel der Komplexe des $(c\text{-HexP})_3$ deutlich: Während der zweikernige Komplex 2f in Pentan schwerlöslich ist, läßt sich die einkernige Verbindung 2g (vgl. Kap. 2.3.) aus diesem Lösungsmittel sehr leicht umkristallisieren. Auch der einkernige Komplex 2e löst sich in Pentan gut. Die übrigen zweikernigen Komplexe lösen sich nur wenig in Pentan, gut hingegen in Aromaten, während die dreikernigen Komplexe des $(MeP)_3$ und $(EtP)_3$ schließlich, in denen pro Phosphan drei Chromatome gebunden sind und die nur kleine lipophile Substituenten enthalten, sich lediglich in THF noch einigermaßen gut lösen.

Auch bei den Zersetzungspunkten läßt sich ein gewisser Trend beobachten. Die zweikernigen Komplexe 2c und 2f schmelzen höher als die entsprechenden einkernigen Verbindungen 2d und 2g (vgl. Kap. 2.3.).

Tab. 7 gibt eine Zusammenstellung über Reaktionsbedingungen, Synthesewege und Schmelzpunkte der Verbindungen 2. Dabei sind die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Verfahren dem der Synthese aus den Liganden gemäß Gl. 4 und 5 *[109]* gegenübergestellt.

2.3. Reaktion von $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ mit Bu_3P

Lösungen der Zweikernkomplexe 2c, 2f und 2h (R=i-Pr, c-Hex, Ph) in THF zeigen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum sowohl die Signale der eingesetzten zweikernigen Verbindungen $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ als auch die der einkernigen Komplexe $(RP)_3Cr(CO)_5$ 2d, 2g und 2i. Wie auch bei anderen Oligophosphankomplexen schon beobachtet *[6, 45]*, unterliegt die Cr-P-Bindung im Donorlösungsmittel THF offenbar auch hier einer Spaltung, wobei wohl die Stabilisierung des Metallcarbonylrestes durch Adduktbildung mit dem Lösungsmittel von Bedeutung ist. Eine für das Addukt $Cr(CO)_5THF$ charakteristische Absorptionsbande kann beim Erhitzen von 2f in THF im IR-Spektrum beobachtet werden.

Da diese Reaktion jedoch auch bei mehrtägigem Erhitzen nicht vollständig abläuft, muß sie zur präparativen Gewinnung der Einkernkomplexe in folgender Weise modifiziert werden:

Zur Darstellung der einkernigen Komplexe $(RP)_3Cr(CO)_5$ 2d (R=i-Pr) und 2g (R=c-Hex) löst man die zweikernigen Verbindungen 2c und 2f in THF und erhitzt sie zusammen mit einer stöchiometrischen Menge Bu_3P 16h auf 60°C.

	R	m	Ausbeute [%]	Methode	Reaktionsdauer [min]	Temperatur [°C]	Schmp. (Z) [°C]
2a	Me	3	36	A	50 -100	-20 / -30	141.0
2b	Et	3	39	A	50 -100	-20	142.0
2c	i-Pr	2	60 28	A C	20 - 60 16h	+20 / +25 -20 / +25	125.5 ab 70
2d	i-Pr	1	- 98	B* C	16h 16h	60 -20 / +25	- 35
2e	t-Bu	1	51 98	A C	50 - 60 25h	+20 / +25 -10 / +25	90.5 75
2f	c-Hex	2	44	A	35 - 70	+20 / +25	165.0
2g	c-Hex	1	62	B	16h	60	130.5
2h	Ph	2	28	A	10 - 40	0	130.0

Tab. 7 Darstellungsmethoden und Schmelzpunkte der Cyclotriphosphankomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2, * der Komplex konnte nicht sauber isoliert werden

Methode A : Reduktion von $RPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium

Methode B : Abspaltung von $[Cr(CO)_5]$ aus den zweikernigen Cyclotriphosphankomplexen mittels Bu_3P

Methode C : indirekte photochemische Synthese aus den freien Liganden $(PR)_3$ und $Cr(CO)_5THF$ *[109]*

Unter diesen Bedingungen reagiert Tributylphosphan, als sterisch wenig anspruchsvoller Ligand, mit abgespaltenen $Cr(CO)_5$-Gruppen (in Form des Adduktes $Cr(CO)_5THF$) irreversibel zu $Bu_3PCr(CO)_5$ 4a *[90]* und einer Verbindung, die im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein Singulett bei 43.6ppm zeigt. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Reaktion von (Norbornadien)$Cr(CO)_4$ mit Tributylphosphan, und es dürfte sich hierbei um den Komplex $(Bu_3P)_2Cr(CO)_4$ 4b handeln. Der Gesamtvorgang ließe sich demnach gemäß Gl. 7 formulieren:

(Gl. 7)

$$\underset{\underline{2c}/\underline{2f}}{(RP)_3[Cr(CO)_5]_2} \xrightarrow{+\ THF} \underset{\underline{2d}/\underline{2g}}{(RP)_3Cr(CO)_5} + Cr(CO)_5THF \qquad R=i\text{-}Pr,\ c\text{-}Hex$$

$$2\ Cr(CO)_5THF + 3\ Bu_3P \longrightarrow \underset{\underline{4a}}{Bu_3PCr(CO)_5} + \underset{\underline{4b}}{(Bu_3P)_2Cr(CO)_4} + 2\ THF + CO$$

Die Isolierung des einkernigen Dreiringkomplexes aus dem nach Gl. 7 erhaltenen Reaktionsgemisch gelingt jedoch nur bei 2g (R=c-Hex). Dagegen kann die entsprechende i-Pr-Verbindung 2d weder durch Chromatographie noch durch Tieftemperaturkristallisation von den Nebenprodukten 4a und 4b abgetrennt werden. Aufgrund seines charakteristischen $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums läßt sich 2d jedoch einwandfrei identifizieren (Abb. 9) *[109]*.

Der Versuch, aus 2c und 2f durch Verwendung eines Überschusses an Bu_3P die freien Liganden $(i\text{-PrP})_3$ und $(c\text{-HexP})_3$ darzustellen, gelingt nicht. Die Reaktionen führen in THF nach einer Reaktionsdauer von insgesamt 24h (davon 12h bei Raumtemperatur, 12h bei 60°C) zu Gemischen. Laut NMR-Spektrum liegen in den Reaktionslösungen nebeneinander die einkernigen Komplexe 1d und 1g, freies Tributylphosphan, die Komplexe 4a und 4b sowie geringe Mengen der freien Cyclotriphosphane vor. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Gleichgewichte.

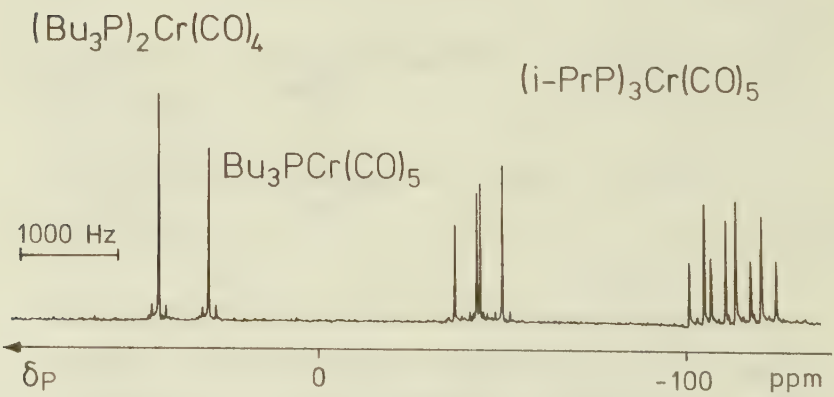


Abb. 9 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Produktgemisches aus der Reaktion von $(i\text{-PrP})_3[Cr(CO)_5]_2$ mit Bu_3P; gemessen in Toluol

2.4. Spektroskopische Eigenschaften

2.4.1. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

Spektrenhabitus und Struktur

Die Cyclotriphosphankomplexe 2 stellen hinsichtlich ihres protonenentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrums 3-Spinsysteme dar. Aus dem Spektrenhabitus lassen sich Aussagen über Konfiguration und Koordinationsgrad ableiten.

Fur freie Cyclotriphosphane $(RP)_3$ sind zwei isomere Strukturen möglich (Abb. 10).

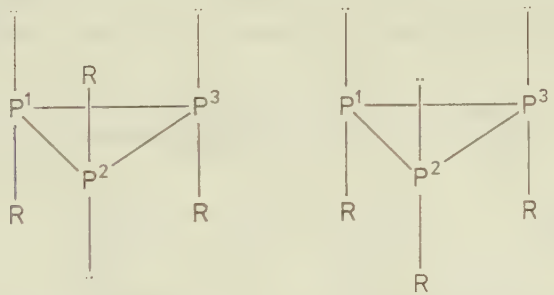


Abb. 10 Konfigurationsisomeren der Cyclotriphosphane $(RP)_3$ und ihre Spinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum

Das Strukturisomere A ist fur alle Cyclotriphosphane [23,127] die bevorzugte Konfiguration, da es die Form mit den minimalen sterischen Wechselwirkungen ist. Das Isomere B, in dem alle

Substituenten cis-ständig sind, wurde bei keinem der bisher bekannten Dreiringe beobachtet.

Bei Koordination eines P-Ringatoms an $Cr(CO)_5$ sind aber prinzipiell vier Möglichkeiten zu betrachten, je nachdem welches von den P-Atomen in welcher der beiden Formen A oder B koordinativ bindet (Abb. 11).

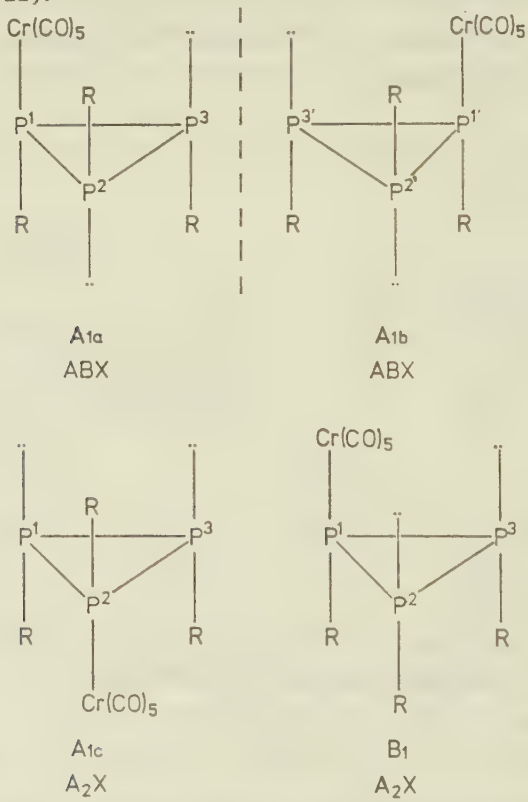
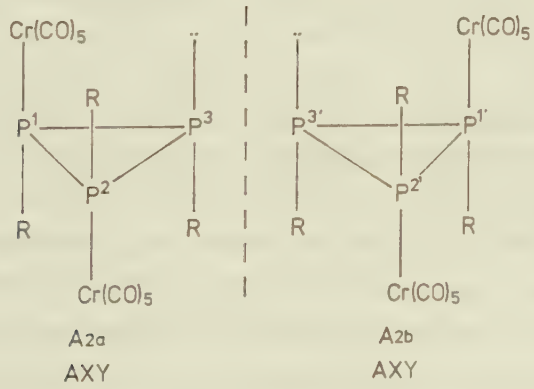


Abb. 11 Konfigurationsisomeren der einkernigen Komplexe $(RP)_3Cr(CO)_5$ und ihre Spinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum

Bindet das P^1-Atom der Form A eine Chromcarbonylgruppe, so entstehen die enantiomeren Moleküle A1a und A1b, die an einem ABX-Spektrum zu erkennen sind. Bei Koordination von $Cr(CO)_5$ an P^2 entsteht die isomere Form A1c, die aufgrund ihres A_2X-Spektrums zwar von A1a bzw. A1b, nicht jedoch von B1 zu unterscheiden ist.

Für die einkernigen Komplexe mit R=i-Pr, c-Hex, t-Bu, Ph, Ment* (*konnte nicht isoliert werden, vgl. Kap. 3.1.) wurden ausschließlich Spektren vom ABX-Typ beobachtet. Struktur A1a/A1b scheint auch aufgrund sterischer Überlegungen begünstigt, da sie den Vorteil bietet, daß je zwei Ringsubstituenten ober- und unterhalb der Ringebene liegen, während in A1c und B1 drei Substituenten in einer Ebene (ober- oder unterhalb der Ringebene) angeordnet sind.

Werden zwei Phosphoratome des P-Dreirings koordinativ gebunden, so lassen sich wieder vier mögliche Strukturen ableiten (Abb. 12).



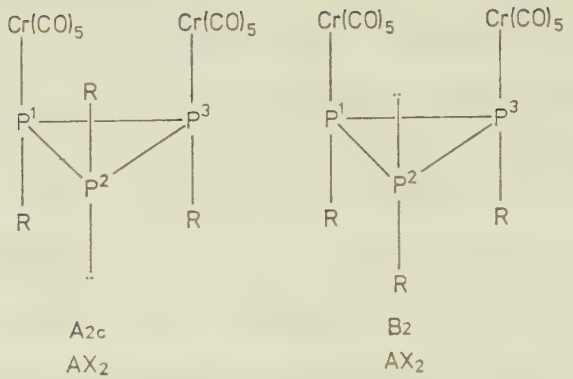


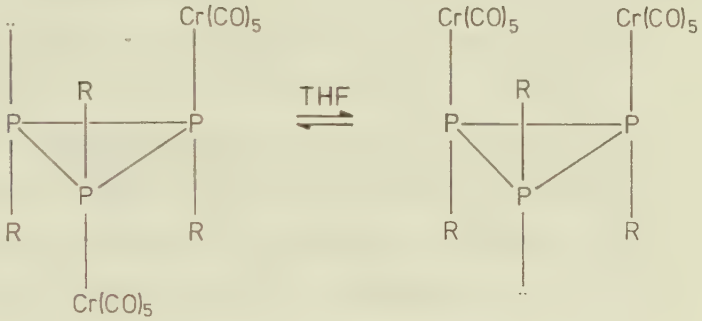
Abb.12 Konfigurationsisomeren der zweikernigen Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ und ihre Spinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum

Lösungen der zweikernigen Verbindungen 2c in Toluol und 2f in Chloroform zeigen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein AXY-Spinsystem. Demnach liegen diese Komplexe in der Konfiguration A2a bzw. A2b vor.

Löst man jedoch 2c in THF, so beobachtet man neben dem ABX-System des Einkernkomplexes 2d (Beim Lösen von 2c in THF erfolgt, wie bereits beschrieben, allmähliche Zersetzung zum Einkernkomplex 2d.) und dem AXY-System der zweikernigen Ausgangsverbindung ein AX_2-System, das vermutlich einer isomeren Struktur von 2c, nämlich A2c oder B2 zuzuordnen ist. Welches der beiden Isomeren vorliegt, läßt sich aufgrund des $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums nicht entscheiden. Wahrscheinlich ist jedoch Struktur A2c, da bei

Raumtemperatur eine Umlagerung des Phosphordreirínges nicht zu erwarten ist, sondern die Isomerisierung viel wahrscheinlicher auf den Platztausch einer $Cr(CO)_5$-Gruppe zurückzuführen ist (Gl. 8).

(Gl. 8)



Der zweikernige Komplex 2h zeigt auch in Lösungsmitteln wie Benzol und Chloroform, die mit $Cr(CO)_5$-Gruppen keine Donor-Acceptor-Verbindungen bilden, zwei Isomere mit den Spinsystemen AXY (Struktur A2a/A2b) und AX_2 (Struktur A2c bzw. B2). Keine der beiden isomeren Formen läßt sich durch Umkristallisieren anreichern, und es ist anzunehmen, daß im Feststoff ein Gemisch aus beiden Konfigurationsisomeren vorliegt.

Für die dreikernigen Komplexe resultieren zwei mögliche Strukturen mit gut unterscheidbaren Spektrentypen (Abb. 13).

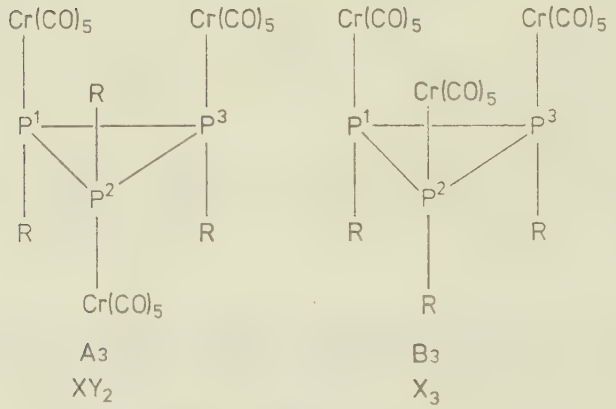


Abb. 13 Konfigurationsisomeren der dreikernigen Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_3$ und ihre Spinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum

Beide Komplexe 2a und 2b zeigen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein XY_2-Spinsystem und besitzen demnach die Struktur A3. Eine Abspaltung von $Cr(CO)_5$-Gruppen in THF wird bei Raumtemperatur nicht beobachtet.

Zusammenfassend lassen sich über die Strukturen der Dreiringkomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2 folgende Aussagen machen:

1. Alle Komplexe 2 besitzen Strukturen, die sich vom Isomeren A des freien Liganden $(RP)_3$ ableiten.
2. In den einkernigen Komplexen koordiniert stets eines der beiden P-Atome, die cis-ständige Substituenten R tragen, P^1 oder P^3, an den Metallcarbonylrest.
3. Bei zweifacher Koordination besetzen die $Cr(CO)_5$-Gruppen bevorzugt trans-Positionen (Ausnahme: $(PhP)_3[Cr(CO)_5]_2$).
4. Die Anzahl der an $(RP)_3$ koordinierten $Cr(CO)_5$-Gruppen m ist abhängig vom Raumbedarf der Substituenten R.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten

Die spektroskopischen Daten aus den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Komplexe 2a-k sind in Tab. 8 zusammengestellt. Die Zuordnung der mittels Spinanalyse berechneten Parameter wurde auf der Grundlage folgender Voraussetzungen getroffen:

1. Die tieffeldverschobenen Resonanzsignale werden jeweils den koordinierten Phosphoratomen zugeordnet.
2. Die von *M. Baudler et al. [109]* bzgl. der Komplexe 2c, 2d und 2e getroffene Zuordnung ist gültig. Sie beruht auf dem für die freien Cyclotriphosphane bekannten Verhältnis der Kopplungskonstanten $|{}^1J_{PP(cis)}| > |{}^1J_{PP(trans)}|$ (cis und trans beziehen sich auf die Stellung der Organylreste bzw.

der freien Elektronenpaare zueinander), sowie für 2d zusätzlich auf einem Vergleich der Long-range-Kopplungen $^3J(^{31}P,^{13}CO)$, die entsprechend ihrer Strukturabhängigkeit *[128]* für dasjenige Phosphoratom größer ist, dessen freies Elektronenpaar cis-ständig zum Metallcarbonylrest angeordnet ist.

3. In den koordinierten Cyclotriphosphanen gilt die für die freien Liganden mit R=Me, Et, i-Pr, c-Hex gultige Beziehung: $\partial p(cis) < \partial p(trans)$ ($P(cis)=P^1/P^3$, $P(trans)=P^2$ in Abb. 10, Struktur A). Dieses als "cis-Effekt" bekannte Verhältnis *[73, 117, 126]* wird ausgedrückt durch den Wert $\Delta(cis\text{-}trans)=\partial p(cis)-\partial p(trans)$ und ist ein Maß für den exocyclischen Bindungswinkel P-P-R, der vom Substituenten R abhängig ist. Diese Beziehung gilt in den Komplexen auch für die Substituenten R=Ment, Ph, nicht aber für t-Bu. Der t-Butylrest bildet, wie auch bei den freien Cyclotriphosphanen, aufgrund seiner hohen sterischen Anforderungen eine Ausnahme. Diese abweichende Zuordnung für R=t-Bu ist sinnvoll, da sie mit dem Verhältnis der Kopplungskonstanten $|\,^1J_{PP}(cis)| > |\,^1J_{PP}(trans)|$ in Einklang steht.

Auf der Grundlage dieser Festlegungen lassen sich alle Parameter in befriedigender Übereinstimmung sinnvoll zuordnen.

Tab. 8 enthält die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Komplexe 2. Zum Vergleich sind in Tab. 9 die entsprechenden Daten der freien Liganden zusammengestellt.

Die Abbildungen 14 bis 16 zeigen einige typische $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Dreiringkomplexe 2.

R	$P^{1/3}$ [ppm]	P^2 [ppm]	J_{12}/J_{23} [Hz]	Lit.
Me[a]	-171.0	-157.3	-170.8	*[73]*
Et	-157.3	-145.0	-178.5	*[73]*
i-Pr	-132.3	-128.6	-184.8	*[7]*
t-Bu	- 71.9	-108.1	-201.1	*[123]*
c-Hex	-141.7	-138.9	-185.0	*[123]*
Ph	-131.7	-147.2	-186.9	*[126]*

Tab. 9 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Cyclotriphosphane $(RP)_3$.
a: bei 160°C

R /Isomer	δp1	δp2 [ppm]	δp3	J_{12}	J_{13} [Hz]	J_{23}	Typ Lsgm.
m=3/A_3							XY_2[c]
Me	- 73.6	- 60.9	-73.6	-117.6	b)	-117.6	THF
Et	- 54.1	- 49.4	- 54.1	-129.4	b)	-129.4	THF
m=2/A_{2a}							AXY
i-Pr	- 38.5	- 35.4	-103.6	-171.3	-211.4	-164.9	THF
c-Hex	- 50.9	- 43.3	-114.3	-174.9	-214.6	-160.2	Chl
Ph	- 39.9	- 30.8	-139.6	-182.0	-227.0	-163.0	Chl
m=2/A_{2c}							AX_2
i-Pr	- 30.9	- 88.4	- 30.9	-170.2	b)	-170.2	THF
Ph	- 41.8	-117.1	- 41.8	-170.0	b)	-170.0	Chl
m=1/A_{1a}							ABX
i-Pr	- 43.9	-105.9	-118.4	-211.1	-256.3	-142.9	Tol
t-Bu	- 4.6	- 77.5	- 38.4	-243.6	-269.1	-180.5	Tol
c-Hex	- 52.8	-116.5	-128.5	-216.5	-251.8	-146.7	Tol
Ph	- 45.3	-122.3	-143.0	-217.9	-250.9	-143.3	THF
Ment[a]	- 45.9	-106.7	-135.5	-222.8	-250.8	-151.2	THF

Tab. 8 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ (Vorzeichen der Kopplungskonstanten unter Voraussetzung negativer $^1J(P_{III}\text{-}P_{III})$-, $^1J(P_{IV}\text{-}P_{III})$- und $^1J(P_{IV}\text{-}P_{IV})$-Kopplungen *[109, 129]*); Lösungen in Chl: Chloroform, Tol: Toluol

a): zur Darstellung vgl. Kap. 3.1.1.

b): Auf eine Bestimmung der Kopplung mittels ^{13}C-NMR wurde wegen der Zersetzlichkeit der Komplexe während der zu erwartenden langen Meßzeiten verzichtet.

c): Zur Symbolik: koordinierte P-Atome werden mit X und Y, unkoordinierte mit A und B bezeichnet.

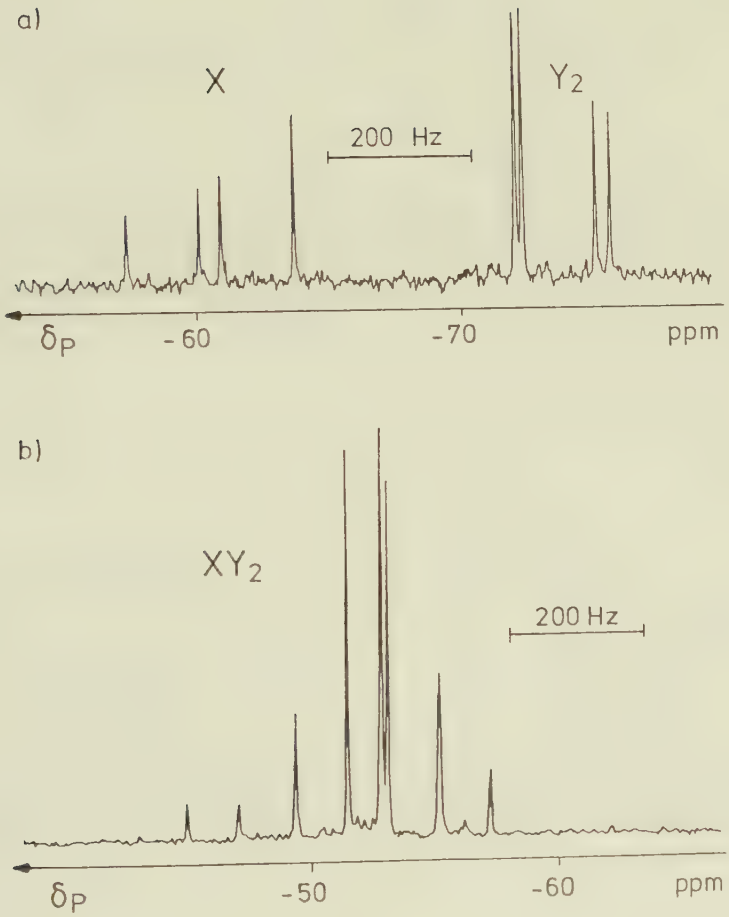


Abb. 14 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der dreikernigen Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_3$ in THF, a) R=Me 2a, b) R=Et 2b

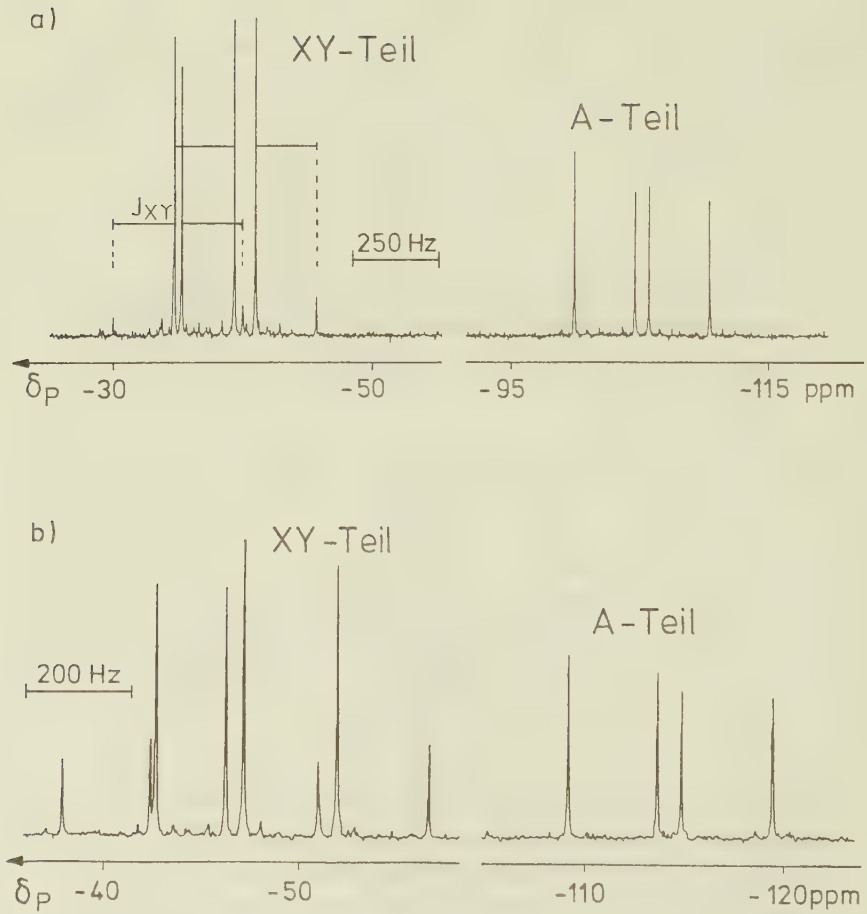


Abb. 15 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der zweikernigen Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ in $CHCl_3$, a) R=i-Pr 2c, b) R=c-Hex 2f

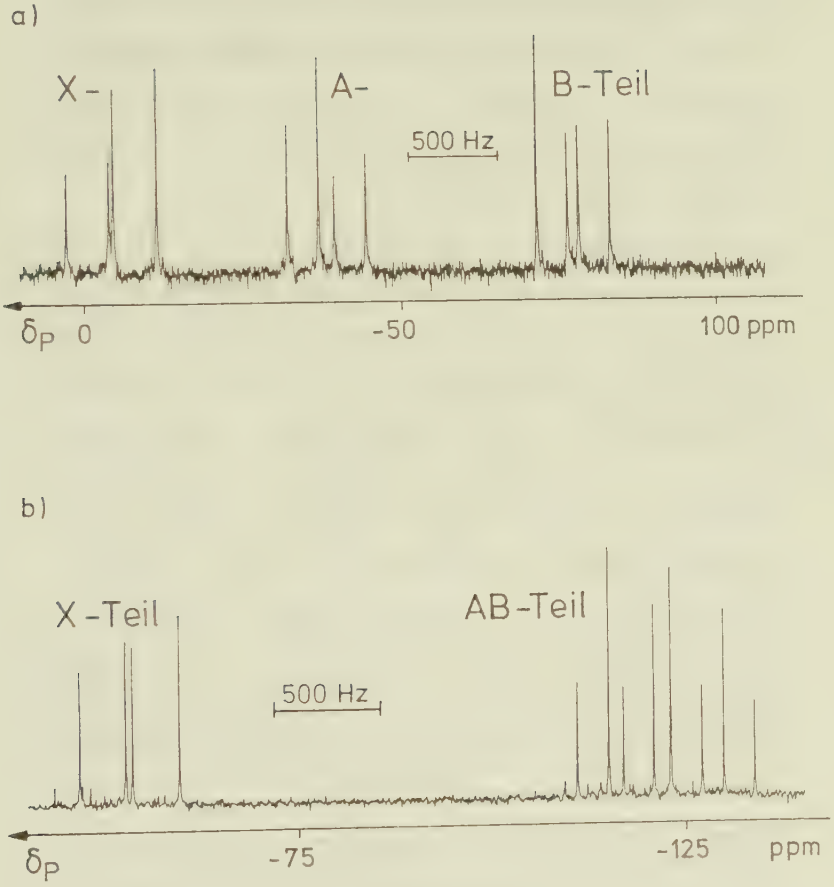


Abb. 16 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der einkernigen Komplexe $(RP)_3Cr(CO)_5$, a) R=t-Bu 2e in Toluol, b) R=c-Hex 2g in THF

Die NMR-Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die chemischen Verschiebungen δ_P der Cyclotriphosphankomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2 sind bzgl. H_3PO_4 zu hohem Feld verschoben. Sie liegen für die koordinierten Phosphoratome im Bereich zwischen -4 und -74ppm, für die freien zwischen -40 und -143ppm (Abb. 17).

2. Die Koordination eines Phosphorringatoms an eine $Cr(CO)_5$-Gruppe bewirkt eine Tieffeldverschiebung aller P-Atome im Dreiring. Diese Koordinationsverschiebung $\Delta\delta_P$ ist für die Phosphoratome mit direkter P-Cr-Bindung naturgemäß am größten und beträgt etwa +68 bis +116ppm ("primäre" Koordinationsverschiebung). Die nicht koordinativ gebundenen P-Atome im koordinierten Cyclotriphosphan werden im Vergleich dazu nur wenig verschoben, nämlich um ca. +13 bis +40ppm ("sekundäre" Koordinationsverschiebung). Eine Ausnahme bilden die Phenylsubstituierten Komplexe 2h (A2a) und 2i, für die eine geringfügige Hochfeldverschiebung des unkoordinierten P^3-Atoms beobachtet wird (Tab. 10).

3. Die Kopplungskonstanten zwischen zwei koordinierten bzw. zwei freien Phosphoratomen, $^1J_{P_kP_k}$ und $^1J_{P_fP_f}$ (P_k: koordiniertes P-Atom, P_f: freies P-Atom), sind in den Komplexen betraglich kleiner als die J-Werte in den freien Cyclotriphosphanen. Demgegenüber sind die Kopplungen zwischen einerseits koordiniertem und

andererseits unkoordiniertem Phosphor $^1J_{P_kP_f}$, mit Ausnahme der trans-Kopplungen in den zweikernigen Komplexen, betraglich größer (Abb. 18).

	m	R	Isomer	$\Delta\partial p_1$	$\Delta\partial p_2$ [ppm]	$\Delta\partial p_3$
2a	3	Me	A3	+ 97.4	+ 96.4	
2b	3	Et	A3	+103.2	+ 95.6	
2c	2	i-Pr	A2a	+ 93.8	+ 93.2	+ 28.7
			A2c	+101.4	+101.4[a]	+ 40.2[a]
2f	2	c-Hex	A2a	+ 90.8	+ 95.6	+ 27.4
2h	2	Ph	A2a	+ 91.8	+116.4	- 7.9
			A2c	+ 89.9	+ 89.9[a]	+ 30.1[a]
2d	1	i-Pr	A1a	+ 88.4	+ 22.7	+ 13.9
2g	1	c-Hex	A1a	+ 89.9	+ 22.4	+ 12.2
2e	1	t-Bu	A1a	+ 67.3	+ 30.6	+ 33.5
2i	1	Ph	A1a	+ 86.4	+ 24.9	- 11.3

Tab. 10 Koordinationsverschiebungen $\Delta\partial p = \partial p(\text{Komplex}) - \partial p(\text{Ligand})$ der einzelnen P-Atome in den Komplexen $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2

a: in den symmetrischen Komplexen A2c sind die chemischen Verschiebungen von P^2 und P^3 miteinander vertauscht, da hier P^2 das koordinierte P-Atom ist.

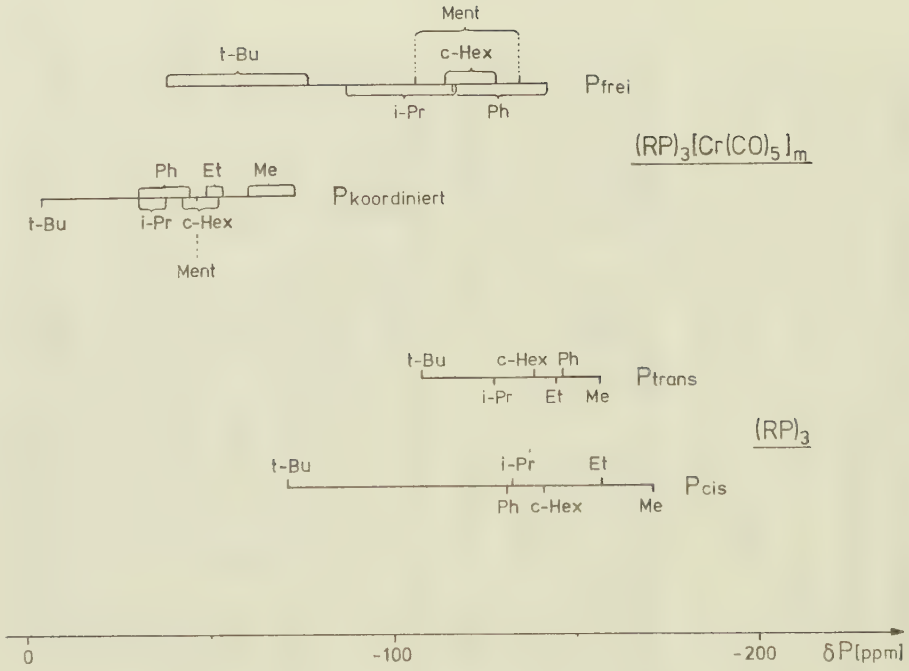


Abb. 17 Chemische Verschiebungen δp in Cyclotriphosphanen $(RP)_3$ und ihren Komplexen $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2

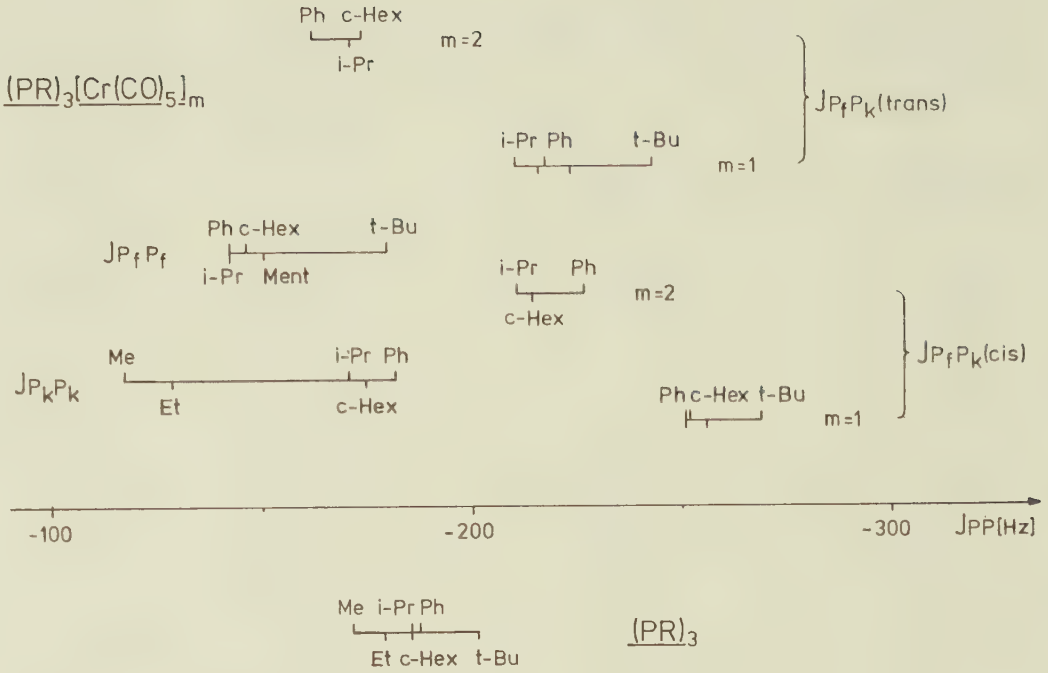


Abb. 18 Kopplungskonstanten J_{PP} in Cyclotriphosphanen $(RP)_3$ und ihren Komplexen $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2

2.4.2. IR-Spektren

In den IR-Spektren der Komplexe 2a-h lassen sich die $Cr(CO)_5$-Gruppen aufgrund ihrer charakteristischen Bandenmuster und -lagen nachweisen (vgl. Kap. 1.2.2.). Von den im Frequenzbereich zwischen 2100 und 1900cm^{-1} auftretenden CO-Valenzschwingungen kann jeweils nur die scharfe $A_1^{(1)}$-Bande eindeutig zugeordnet werden (Tab. 11). Sie liegt für die genannten Komplexe bei 2060-2064cm^{-1}, ein Bereich, der auch für Komplexe vom Typ $R_3PCr(CO)_5$, R=Alkyl, Aryl *[130-133]* beobachtet wird. Die Frequenz der $A_1^{(1)}$-CO-Valenzschwingung ist ein Maß für das σ-Donor-π-Acceptor-Vermögen eines Liganden *[95, 130, 134-136]*. Die Cyclotriphosphane $(RP)_3$ sind also bzgl. ihres Bindungsverhaltens zum Metallzentrum mit tertiären Phosphanen PR_3 vergleichbar.

Die B_1-Schwingung, die als IR-verbotene Bande eine Symmetrieerniedrigung anzeigt, tritt bei fast allen Komplexen als schwache Bande auf. Lediglich bei den schwerlöslichen Komplexen 2a, 2b und 2h wird sie, vermutlich wegen ihrer geringen Intensität, nicht beobachtet.

Die im Bereich zwischen 700 und 500cm^{-1} auftretenden MCO-Deformationsschwingungen können aufgrund der Bandenvielfalt in diesem Bereich nur zum Teil versuchsweise zugeordnet werden (Tab. 12).

Von den identifizierbaren starken Banden *[133]* sind einige aufgespalten, was vermutlich auf die Nichtäquivalenz der an die $(RP)_3$-Einheit gebundenen $Cr(CO)_5$-Gruppen bei den zwei- und dreikernigen Komplexen oder auf die Existenz verschiedener Rotameren im Kristall zurückzuführen ist.

Komplex	$\tilde{\nu}_{(CO)}$ [cm^{-1}]					
	$A_1^{(1)}$		B_1	$A_1^{(2)}$	E	E
2a [H]		2065 m		1965 vs		
2b [H]		2065 m		1964 vs		
2c	2070 vw	2061 m	1990 vw	1957 vs	1948 s	
[109]		2064 m	1987 w	1956 s		
2d		2065 m	1987 m			1939 s
2e		2062 m	1985 w		1947 vs	1939 vs
[109]		2065 m	1987 m			1940 s
2f	2070 vw	2060 m	1986 vw	1959 vs	1953 vs	1944 s
2g		2060 m	1986 vw	1959 vs	1953 vs	1942 vs
2h	2070 vw	2063 m		1966 vs	1960 vs	1048 s

Tab. 11 CO-Valenzschwingungen der Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2
(Lösungen in n-Pentan bzw. H : in n-Hexan)

Index	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h
R	Me	Et	i-Pr	i-Pr	t-Bu	c-Hex	c-Hex	Ph
m	3	3	2	1	1	2	1	1

Komplex	$\delta_{(MCO)}$ [cm^{-1}]				$\tilde{\nu}_{(MC)}$ [cm^{-1}]
2a	666 s	660 vs	645 sh	640 vs	459 m
2b	666 s	648 vs		638 vs	462 m 452 m
2c	666 s	662 vs	651 sh	642 vs	459 – 452 m
2e	665 s	663 vs		647 vs	464 m 453 m
2f	667 s	664 vs	655 sh	645 vs	460 m
2g	666 vs		652 vs	645 vs	465 m 461 w
2h	662 vs		648 vs	639 vs	659 m

Tab. 12 MCO-Deformationsschwingungen und MC-Valenzschwingungen der Komplexe 2 (Festkörper in KBr)

2.4.3. Massenspektren

Die EI-Massenspektren der Dreiringkomplexe 2 zeigen als Signal höchster Masse das Molekülion mit dem für die jeweilige Elementzusammensetzung typischen Isotopenmuster. In allen Spektren werden außerdem die allgemein für Metallcarbonylkomplexe charakteristischen Fragmente *[137, 138]*, die aus Abspaltungen von CO-Gruppen resultieren, beobachtet. Während die Spaltung der P-Metall-Bindung bei Metallcarbonylkomplexen normalerweise nur eine untergeordnete Rolle spielt *[137, 138]*, gewinnt die Abspaltung einer $Cr(CO)_5$-Gruppe bei den hier behandelten zwei- und vor allem bei den dreikernigen Komplexen an Bedeutung.

Allgemein beobachtet man bei diesen Verbindungen zunächst die Abspaltung einer $Cr(CO)_5$-Gruppe, gefolgt von sukzessiver CO-Abspaltung aus dem resultierenden Fragment. So bildet bei den Zweikernkomplexen 2c, 2f und 2h das Fragment $Cr(RP)_3^+$ den Basispeak, bei 2a das Fragmention $Cr_2(MeP)_3^+$ und bei 2b das Ion $Cr_2(CO)_3(EtP)_3^+$. Demgegenüber ist die Tendenz zur Abspaltung von zwei $Cr(CO)_5$-Gruppen unter Ausbildung der Fragmentionen $(RP)_3Cr(CO)_5^+$ aus den Dreikernkomplexen und $(RP)_3^+$ aus den Zweikernkomplexen sehr gering. Diese Beobachtung stimmt interessanterweise für die Komplexe 2c, 2f und 2h mit ihrem chemischen Verhalten gegenüber dem Lösungsmittel THF überein. NMR-spektroskopischen Befunden zufolge wurde hier ja auch

lediglich ein $Cr(CO)_5$-Rest abgespalten, während der freie Ligand nicht beobachtet wurde.

Die weitere Fragmentierung verläuft im Falle der ein- und zweikernigen Komplexe mit den Resten R=i-Pr, t-Bu, c-Hex unter Abspaltung von Olefin. Hierbei entstehen aus den CO-freien Fragmenten mit einfach koordiniertem Dreiring $(RP)_3Cr^{+\cdot}$ die Ionen $R_2P_3HCr^{+\cdot}$, die, zum Teil unter erneuter Olefinabspaltung, weiterzerfallen. Ein allgemeines Fragmentierungsschema für die Komplexe 2 ist in Abb. 19 skizziert.

Tab. 13 stellt die wichtigsten Fragmentionen mit ihren Intensitäten zusammen.

Fragmention	m=3		m=2			m=1	
	Me 2a	Et[a] 2b	i-Pr 2c	c-Hex 2f	Ph 2h	c-Hex[b] 2g	t-Bu 2e
$M^{+\cdot}$	50	15	1	2	3	8	14
$[M - 5CO]^{+\cdot}$	29	9	1	3	1	89	93
$[M - Cr(CO)_5]^{+\cdot}$	50	53	20	14	13	6	36
$(RP)_3Cr_2^{+\cdot}$	100	51	–	–	4	–	–
$(RP)_3Cr^{+\cdot}$	–	–	100	100	100	89	93
$R_2P_2HPCr^{+\cdot}$	–	–	65	29	–	27	100
$(RP)_3^{+\cdot}$	–	–	4	6	5	6	36

Tab. 13 EI-Massenspektren der Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ relative Intensitäten charakteristischer Fragmentionen bezogen auf den Basispeak

a : m/z(100%) = 368 / $(RP)_3Cr_2(CO)_3^{+\cdot}$

b : m/z(100%) = 254 / $RC_2H_2PCr^{+\cdot}$

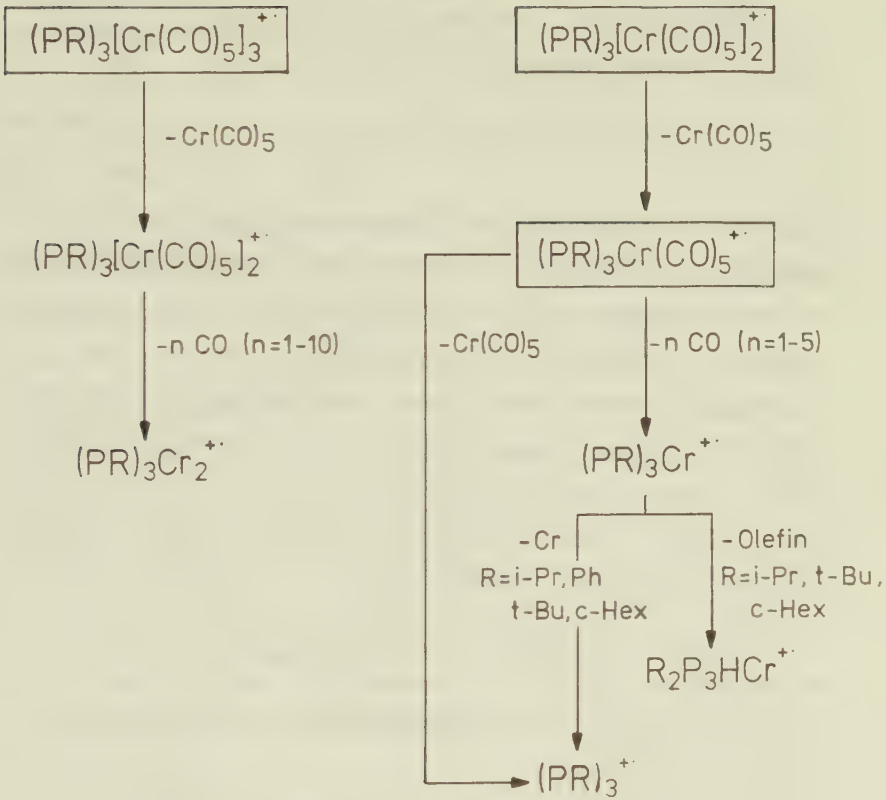


Abb. 19 Fragmentierungsschema der Komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2 in den EI-Massenspektren

3. Diphosphen- und Phosphinidenkomplexe durch Reduktion von $MentPBr_2M(CO)_5$ mit Magnesium

3.1. Diphosphene und Diphosphenkomplexe

Lange Zeit war die "klassische" Doppelbindungsregel, nach der nur Elemente der zweiten Periode befähigt sind, mit sich selbst oder mit anderen Elementen (p-p)π-Bindungen einzugehen, allgemein anerkanntes Gesetz *[67-70]*. Ebensolange versuchte man in zahlreichen Ansätzen, diese Theorie experimentell zu widerlegen *[139,140]*. Während jedoch schon in den 60er Jahren E=C-Doppelbindungen (E=P, As, Sb, Bi, Si, Ge) realisiert wurden *[139]*, waren stabile Verbindungen mit (p-p)π-Bindungen zwischen gleichen Atomen E noch unbekannt.

Zu den ersten Erfolgen im Hinblick auf eine stabile P=P-Doppelbindung zählt die Synthese von Komplexen des Typs A (Abb. 20), in denen ein Diphosphen RP=PR als η^2-Ligand koordinativ gebunden ist *[141-148]*.

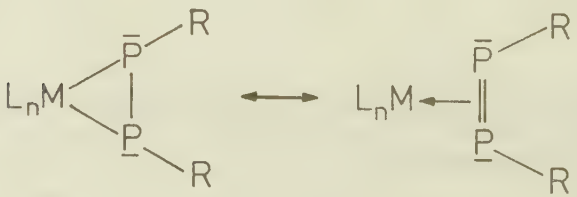


Abb. 20 Diphosphen als η^2-gebundener Komplexligand, Typ A

Wie Strukturuntersuchungen zeigen, ist der P-P-Bindungsabstand mit 215pm jedoch deutlich länger als der einer Doppelbindung (ber. 200pm *[149]*), ein Effekt, der auch bei Olefinkomplexen beobachtet wird *[150]*, und mit der Resonanz gemäß Abb. 20 gedeutet werden kann *[146]*.

Im Jahre 1981 gelang *Yoshifuji et al. [9]* erstmals die Synthese eines stabilen Diphosphens RP=PR (R=2, 4, 6-Tris-t-butylphenyl, "Supermesityl") durch Reduktion von $RPCl_2$ mit Magnesium in THF. Eine Lawine von Publikationen anderer Autoren folgte mit den Darstellungen weiterer Diphosphene *[10-15, 151-155]* sowie dem ersten Digermen *[156]*, Disilen *[157, 158]* und Diarsen *[159, 160]*.

Diphosphene können nach zwei Methoden dargestellt werden :

1. Durch Reduktion von Dihalogenphosphanen mit Mg *[9, 12, 161]*, Li *[13]*, t-BuLi *[14, 15, 159, 162]*, GeI_2 *[163]*, $Hg(SiMe_3)_2$ *[153]* oder Natriumnaphthalinid *[10, 11]* (Gl. 9)

   (Gl. 9) $RPX_2 \xrightarrow{\text{Reduktionsmittel}} RP{=}PR$ X=Cl, Br; R=sperriger Rest

2. Durch Dehydrohalogenierung eines stöchiometrischen Gemisches aus primären Phosphanen und Dihalogenphosphanen oder aber von 1-Halogen-2-hydrogendiphosphanen mittels Basen gemäß Gl. 10 und 11 *[10, 151, 154, 155, 164]*

   (Gl. 10) $RPX_2 + RPH_2 \xrightarrow{\text{Base}} RP{=}PR$

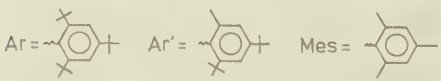
   (Gl. 11) $R_2N(H)P\text{-}P(Cl)NR_2 \xrightarrow{\text{Base}} R_2NP{=}PNR_2$.

Syntheseweg 2 ist vor allem zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Diphosphene geeignet.

Gemeinsam ist allen Verbindungen RE=ER (E=P, As, Sb), daß E an sterisch anspruchsvolle Substituenten R gebunden ist, die offenbar die Reaktivität der Doppelbindung beeinträchtigen und somit eine Oligomerisierung verhindern. Tab. 14 zeigt eine Zusammenstellung der bisher isolierten Diphosphene (Stand: Ende 1984).

Diphosphen	δ_P [ppm]	J_{PP} [Hz]	Lit.
ArP=PAr	494		*[9]*
ArP=PAr'	480.1 / 517.0	583.5	*[155]*
ArP=PMes	467.6 / 540.4	573.7	*[155]*
	463 / 541	571	*[12]*
$ArP=PCR_3$	533.1 / 530.0	619.7	*[10]*
$ArP=PCHR_2$	495.0 / 508.3	575.0	*[151]*
$R_3CP=PCR_3$	599		*[15, 11, 14]* *[152, 13]*
$R'_2NP=PNR'_2$	561		*[154]*
$R_2NP=PNR_2$	572		*[154]*
$R_2NP=PNRR''$	544 / 507	670	*[154]*
$R''RNP=PNRR''$	499		*[154]*
	471.1		*[153]*

Tab. 14 Stabile Diphosphene und ihre $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten



Wie eine NMR-Studie zeigt *[12]*, werden bei der Reduktion von Aryl-substituierten Dihalogenphosphanen mit Mg nur solche Diphosphene ArP=PAr´ (Ar=Ar´ bzw. Ar≠Ar´) gebildet, die in den vier 2,6-Positionen der beiden Arylsubstituenten mindestens zwei Methyl- und zwei t-Butylgruppen tragen. Sind diese Positionen dagegen durch weniger raumerfüllende Gruppen besetzt, so erfolgt Oligomerisierung unter Bildung von Cyclophosphanen. Offenbar ist also die sterische Abschirmung durch die zum Phosphor ortho-ständigen Gruppen entscheidend für die Stabilität solcher Aryl-substituierten Diphosphene.

Darüber hinaus lassen sich jedoch auch Diphosphene mit kleineren Resten R stabilisieren, wenn man durch Koordination des Phosphors an Metallcarbonylzentren zusätzlich eine sperrige Gruppe am P-Atom bindet (Komplextyp B, Abb. 21) *[71, 187]*.

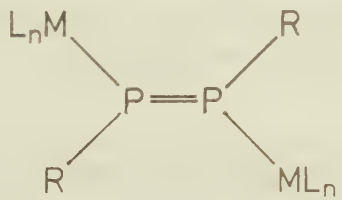


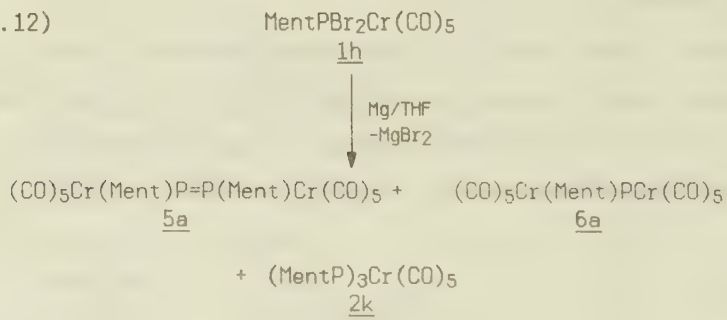
Abb. 21 Diphosphen als Brückenligand in Komplexen, Typ B

Dieses Konzept, das auch Grundidee dieser Arbeit ist, führte parallel zu den von anderer Seite publizierten Befunden *[71, 187]* zur Komplexstabilisierung eines Dimenthyldiphosphens in den Komplexen $(CO)_5M(Ment)P=P(Ment)M(CO)_5$ 5 (M=Cr, W).

3.1.1. Darstellung von $(CO)_5Cr(Ment)P{=}P(Ment)Cr(CO)_5$

Während bei der vollständigen Dehalogenierung der Komplexe 1a-g als Reaktionsprodukte präparativ ausschließlich Cyclotriphosphankomplexe erhalten werden (vgl. Kap. 2), führt die Reduktion des Menthyl-substituierten Dihalogenphosphankomplexes 1h nach Gl. 12 zu einem Diphosphenkomplex 5a, einem Phosphinidenkomplex 6a (vgl. Kap. 3.2.) sowie wenig Cyclotriphosphankomplex 2k.

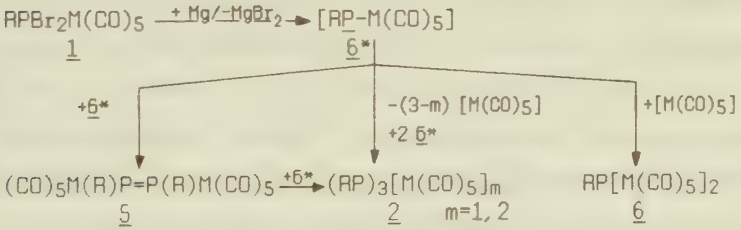
(Gl. 12)



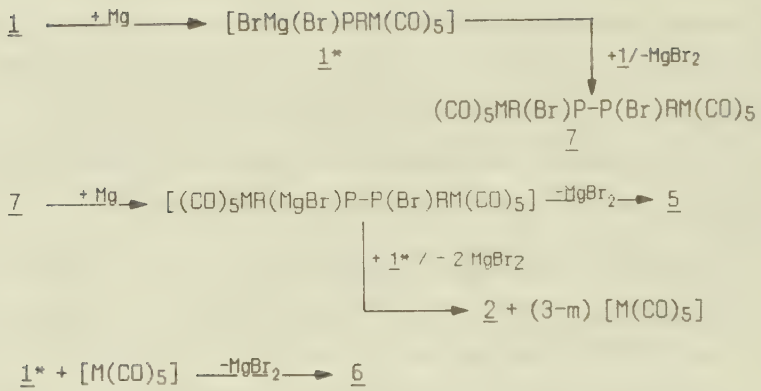
Die Ursache für dieses abweichende Reaktionsverhalten liegt möglicherweise darin, daß Cyclotriphosphankomplexe $(MenP)_3[Cr(CO)_5]_m$ bzw. auch andere Cyclopolyphosphankomplexe $(MenP)_n[Cr(CO)_5]_m$ aus sterischen Grunden keine bevorzugten Reaktionsprodukte sind und / oder in der größeren Stabilität von 5a und 6a relativ zu Diphosphen- und Phosphinidenkomplexen mit anderen Substituenten R.

An dieser Stelle soll der Versuch gemacht werden, einen plausiblen Reaktionsweg für die Reduktion der Dibromphosphankomplexe $RPBr_2M(CO)_5$ 1 mit überschussigem Magnesium zu formulieren, der alle in Abhängigkeit von R gebildeten Reaktionsprodukte erklärt. Grundsatzlich sind zwei Mechanismen zu diskutieren:

1. Zunachst reagiert 1 mit Magnesium zu einem einkernigen Phosphinidenkomplex 6*. Dieser kann sich durch Reaktion mit $[M(CO)_5]$, das bei der Bildung von 2 (m=1, 2) entsteht, oder durch Di- bzw. Trimerisierung stabilisieren, wobei die Reaktion moglicherweise radikalischen Charakter hat.



2. Über eine Grignard-Verbindungen analoge Zwischenstufe 1* entsteht zunachst der Diphosphan-verbrückte Komplex 7, der durch Reaktion mit Magnesium und Abspaltung von Magnesiumbromid zum Diphosphenkomplex 5 reagieren kann oder sich durch Reaktion eines weiteren Moleküls 1* zu 2 umsetzt. Die Entstehung des Phosphinidenkomplexes 6 erfolgt in einer Nebenreaktion von 1* unter Beteiligung von $M(CO)_5$-Gruppen, die ebenfalls aus der Bildung von 2 (m=1, 2) stammen.



Gegen den Reaktionsweg 2 spricht allenfalls die Beobachtung, daß die Reduktion von 7a (R=Ph, M=Cr) mit Magnesium in THF sehr langsam abläuft (vgl. Kap.5), während die analoge Reaktion von 1 im allgemeinen recht schnell vonstatten geht. Im übrigen laßt sich aufgrund der experimentellen Befunde keiner der beiden Reaktionswege favorisieren, da die in eckige Klammern gesetzten Zwischenstufen in keinem Fall nachgewiesen werden konnten.

Bei der Reduktion von 1f nach Gl.12 entsteht der Cyclotriphosphankomplex 2k als Nebenprodukt in sehr kleinen Mengen. Die hierbei abgespaltenen $Cr(CO)_5$-Gruppen dürften die Bildung des Phosphinidenkomplexes 6a ermöglichen, dessen Anteil im Produktgemisch unter den üblichen Reaktionsbedingungen daher sehr gering ist, so daß der Diphosphenkomplex 5a zum Hauptprodukt wird. Konsequenterweise mußte dann der Phosphinidenkomplex 6a in erheblich größerer Ausbeute entstehen, wenn die Reduktion in Gegenwart stochiometrischer Mengen $Cr(CO)_5THF$ (als Quelle für

[$Cr(CO)_5$]) durchgeführt wird. Dies ist, wie sich zeigte, auch tatsächlich der Fall (vgl. Kap. 3.2.).

Im übrigen sind zeitlicher Ablauf der Reaktion und Ausbeute an Diphosphenkomplex 5a stark abhängig von der Aktivität des Mg-Pulvers sowie von der Konzentration des Eduktes. Hohe Konzentrationen an 1 fördern eine schnelle, exotherme Reaktion.

Die Umsetzung von 1f mit Magnesium wird durch Zugabe einer kleinen Menge THF gestartet. Nach ca. 2-5 min Rühren, wenn eine Erwärmung der Lösung sowie eine Farbänderung nach Orangerot feststellbar ist, gibt man das restliche Lösungsmittel hinzu und läßt bei Raumtemperatur weiterrühren. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch kontrolliert (vgl. Kap. 1), da nach vollständiger Umsetzung des Eduktes das überschüssige Magnesium sofort abfiltriert werden muß, um Folgereaktionen zu vermeiden. Das Reaktionsende ist im allgemeinen nach ca. 20min erreicht, wenn die Lösung eine tiefrote Farbe angenommen hat. Läßt man weiterreagieren, so färbt sich die Lösung nach einiger Zeit braun und im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum findet man hauptsächlich nur noch die Signale des Dreiringkomplexes 2k, sowie von unkoordiniertem $(MentP)_4$. Versuche, 2k zu isolieren, schlugen jedoch fehl. Offenbar ist der Komplex, vermutlich aufgrund sterischer Gegebenheiten, so instabil, daß er sich beim Aufarbeitungsprozeß zersetzt.

Die Isolierung des Diphosphenkomplexes 5a aus dem Reaktionsgemisch erfolgt säulenchromatographisch bei -30°C. Diese tiefe Temperatur ist erforderlich, um eine Abtrennung des Diphosphenkomplexes vom Phosphinidenkomplex zu ermöglichen. Bei höheren Temperaturen sind die Retentionszeiten der Komplexe 5a und 6a sehr ähnlich, so daß eine saubere Abtrennung nicht möglich ist.

Das bei der Chromatographie anfallende rote Eluat liefert den Komplex 5a als rotes Pulver in bis zu 70%iger Ausbeute.

Daß die Menthylreste alleine nicht ausreichen, um die Doppelbindung abzuschirmen, sondern zusätzlich zwei koordinativ gebundene Metallcarbonylgruppen erforderlich sind, zeigt der experimentelle Befund, daß die Reduktion des freien Liganden $MentPBr_2$ unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nach Gl. 13 zum Cyclotetraphosphan $(MentP)_4$ und nicht zum freien Diphosphen MentP=PMent führt *[6]*.

(Gl. 13) $$4\ MentPBr_2 + 4\ Mg \xrightarrow{THF} (MentP)_4 + 4\ MgBr_2$$

Mithin gelingt es auch hier wieder, eine im freien Zustand unbeständige Verbindung, nämlich MentP=PMent, durch Koordination zu stabilisieren.

3.1.2. Eigenschaften und Reaktionen von $(CO)_5Cr(Ment)P{=}P(Ment)Cr(CO)_5$

Allgemeine Eigenschaften

Der als rotes Pulver anfallende Diphosphenkomplex 5a kristallisiert bei -50°C aus Pentan in Form rubinroter Kristalle, die bei 125°C unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in aprotischen Lösungsmitteln lösen. Die roten Lösungen zersetzen sich an Luft allmählich, während die Substanz im kristallinen Zustand unter denselben Bedingungen selbst nach Wochen keine merkliche Zersetzung zeigt.

Chemisches Reaktionsvermögen

Während über die Reaktivität der freien Diphosphene RP=PR in einer Reihe von Veröffentlichungen berichtet wurde - Abb. 22 zeigt eine Übersicht über die bisher bekannten Reaktionen - , war lange Zeit nichts bekannt über das Reaktionsvermögen der koordinierten Liganden.

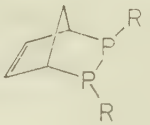
I. Additionen an die P=P–Bindung

1. $RP{=}PR \xrightarrow{HCl} R(H)P{-}P(Cl)R \xrightarrow{HCl} 2\ RP(H)Cl$ *[15, 165]*

2. $RP{=}PR \xrightarrow{R'Li} RP^{\ominus}{-}P(R')R \xrightarrow{R'OH} R(H)P{-}P(R')R$ *[167, 168]*

3. $RP{=}PR \xrightarrow{X_2} R(X)P{-}P(X)R \xrightarrow{X_2} 2\ RPX_4$ *[15, 169]*

4. $RP{=}PR \xrightarrow{t\text{-}BuOOt\text{-}Bu/h\nu} R(t\text{-}BuO)P{-}P(Ot\text{-}Bu)R$ *[170]*

5. $RP{=}PR \xrightarrow{C_5H_6}$  *[164, 171]*

6. $RP{=}PR \longrightarrow$ *[171]*

II. Koordination an Metallcarbonyle

1 $RP{=}PR \xrightarrow{Fe_2(CO)_9;\ Ni(CO)_4} RP{=}P(R)M(CO)_n \quad M=Fe, Ni;\ n=3, 4$ *[172–174]*

2. $ArP{=}PAr \xrightarrow{Cr(CO)_6} \underset{(CO)_3Cr}{ArP{=}PAr} \xrightarrow{Cr(CO)_6} \underset{(CO)_3Cr \quad Cr(CO)_3}{ArP{=}PAr}$ *[175]*

Abb. 22 Reaktionen von Diphosphenen mit sperrigen Substituenten R, Ar=2,4,6-Tris-t-butylphenyl, (vgl. auch Tab. 14)

III. Reduktionen

1. $RP{=}PR \xrightarrow{LiAlH_4} R(H)P{-}P(H)R$ *[15, 176, 177]*

2. $RP{=}PR \xrightarrow{THF/\Delta T} RPH_2$ *[15]*

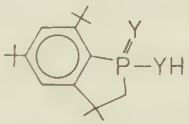
IV. Oxidationen

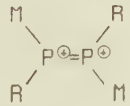
1. $RP{=}PR \xrightarrow{S_8} RP(=S){-}PR \longrightarrow RP(S){-}PR$ *[15, 164, 171, 178-180]*

   S_8

2. $RP{=}PR \xrightarrow{Se_x} RP(Se){-}PR + RP(=Se)_2$ *[181]*

3. $RP{=}PR \xrightarrow{R'CO_3H} [RP(=O){=}PR]$ *[161, 176]*

4. $ArP{=}PAr \xrightarrow{S_8/Base;\ O_2/h\nu}$  Y=O, S *[182, 183]*

5. $RP{=}PR \xrightarrow{Ag[SO_3CF_3]/[Et_3PAu][PF_6]} RP{=}P^{\oplus}(R)(M) \longrightarrow$  *[184]*

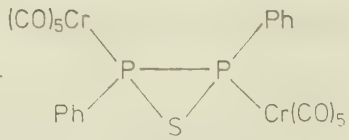
   M=Ag, Au M=Ag

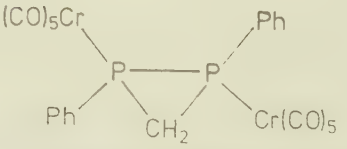
Abb. 22 Fortsetzung

Erst kürzlich konnten *G. Huttner et al. [185]* am Beispiel des Diphosphenkomplexes $(CO)_5Cr(Ph)P{=}P(Ph)Cr(CO)_5$ 5c zeigen, daß auch ein koordiniertes Diphosphen zu Additionsreaktionen befähigt ist. So entstehen bei der Umsetzung von 5c mit HX (X=OH, OMe, NHBu, Cl), Brom, Schwefel, Diazomethan und Dienen analoge Additionsverbindungen wie im Falle freier Diphosphene (Gl.14-19).

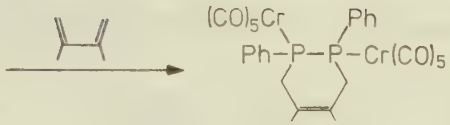
(Gl.14) $(CO)_5Cr(Ph)P{=}P(Ph)Cr(CO)_5$ (5c) $\xrightarrow{HX}$ $(CO)_5CrPh(H)P{-}P(X)PhCr(CO)_5$ X=OH, OMe, NHBu, Cl

(Gl.15) 5c + Br_2 ⟶ $(CO)_5CrPh(Br)P{-}P(Br)PhCr(CO)_5$ (7a)

(Gl.16) 5c + 1/8 S_8 ⟶ 

(Gl.17) 5c + CH_2N_2 ⟶ 

(Gl.18)

(Gl.19) 

Versuche, an $(CO)_5Cr(Ment)P{=}P(Ment)Cr(CO)_5$ 5a Brom oder Schwefel zu addieren, führten dagegen zu anderen Ergebnissen.

Läßt man den Komplex in Chloroform mit einer äquimolaren Menge Brom reagieren, so beobachtet man keine Entfärbung, die Lösung bleibt rot. In diesem Falle, wie auch bei Zusatz eines Bromuberschusses, liegen NMR-spektroskopischen Befunden zufolge im Rektionsgemisch als Produkte hauptsächlich $MentPBr_2Cr(CO)_5$ 1f und $(MentP)_3Cr(CO)_5$ 2k neben restlichem Edukt vor.

Die Reaktion von 5a mit Schwefel fuhrt in siedendem Toluol hauptsächlich zu $(MentP)_4$ und dem Komplex 2k, die sich anhand ihrer $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signale identifizieren lassen. Dieses Verhalten deutet wohl eher auf eine Zersetzung von 5a unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, als auf eine Reaktion mit dem Schwefel hin, da auch in siedenden THF-Losungen von 5a dieselben Verbindungen als Zersetzungsprodukte entstehen.

Daß die P=P-Bindung im Falle des Dimenthyldiphosphenkomplexes 5a unter den Reaktionsbedingungen eher gespalten wird als im Falle

des Phenylanalogen 5c, liegt vermutlich an den sterischen Gegebenheiten im Molekül und an der dadurch bedingten längeren P=P-Bindung (vgl. Kristallstruktur von 5a).

Demgegenüber verläuft die Umsetzung von 5a mit $LiAlH_4$ bei 0°C sehr glatt gemäß Gl. 20 zu $(CO)_5CrMent(H)P\text{-}P(H)MentCr(CO)_5$ 10a.

(Gl. 20) $$5a \xrightarrow[2.\ \text{Hydrolyse}]{1.\ +LiAlH_4/\text{Ether}} \underset{10a\ \text{gelb}}{(CO)_5CrMent(H)P\text{-}P(H)MentCr(CO)_5}$$

Der Reaktionsendpunkt läßt sich leicht am Farbumschlag von Rot nach Gelb erkennen. Das in ca. 60%iger Ausbeute anfallende Rohprodukt ist meist noch durch Edukt und geringe Mengen Dreiringkomplex 2k verunreinigt. Durch Waschen mit Pentan erhält man 10a als Isomerengemisch ("meso"/"rac") in Form eines gelben Pulvers, das bei 167-170°C unter Zersetzung schmilzt. Die spektroskopischen Eigenschaften sowie die Isomerie von 10a werden in Kap. 5 erörtert.

Kristallstrukturbestimmung *[186]*

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die für 5a aus spektroskopischen und elementaranalytischen Befunden abgeleitete Struktur (Abb. 23). 5a kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Zellkonstanten betragen: a=2033.8(16), b=1599.4(8) und c=1115.8(4)pm. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle 5a (Abb. 24).

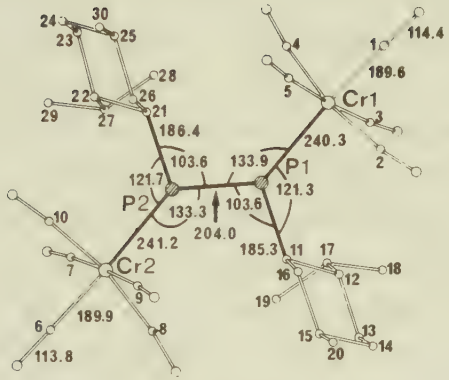


Abb. 23 Kristallstruktur des Diphosphenkomplexes $(CO)_5Cr(Ment)P{=}P(Ment)Cr(CO)_5$ 5a

Abb. 24 Elementarzelle in Kristallen des Diphosphenkomplexes $(CO)_5Cr(Ment)P{=}P(Ment)Cr(CO)_5$ 5a

Das Molekülgerüst Cr(C)P=P(C)Cr ist annähernd planar, die Substituenten an den P-Atomen sind trans-ständig, wie erwartet und wie auch in allen anderen strukturell untersuchten Diphosphenen und Diphosphenkomplexen gefunden *[9, 59, 71, 152, 154, 174, 187, 188]*. Der P=P-Bindungsabstand beträgt 204.0pm und liegt damit nahe dem für P=P-Doppelbindungen berechneten Wert von ca. 200pm *[149]*. Im Vergleich zum analogen Phenylkomplex 5c sind alle Bindungsabstände vergrößert, ein Befund, der aufgrund der größeren Raumerfüllung der Menthylsubstituenten plausibel erscheint. Wie Abb. 23 zeigt, sind die äquatorialen CO-Gruppen zum Teil stark (bis zu 8°) aus der Äquatorebene abgewinkelt. Diese Verzerrung der lokalen Oktaedersymmetrie deutet auf starke sterische Wechselwirkungen im Molekül hin und ist auch bei Komplex 5c *[71]* zu beobachten.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß die P=P-Bindung in 5a durch raumerfüllende Substituenten stark abgeschirmt ist. Infolgedessen sollte ein Angriff der Doppelbindung durch Elektrophile gehindert sein. Dadurch erklärt sich die relativ große Beständigkeit des Komplexes z.B. gegenüber feuchter Luft (zumal im kristallinen Zustand), Schwefel und Brom.

Bindungslängen und -winkel für 5a sowie Vergleichsdaten anderer Diphosphenkomplexe sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Bindungs-längen / -winkel	X = Ment[a] M = $Cr(CO)_5$ M´= $Cr(CO)_5$	Ph^b $Cr(CO)_5$ $Cr(CO)_5$	$CHR_2{}^c$ $Cr(CO)_5$:	$CHR_2{}^d$ $Fe(CO)_4$ $Fe(CO)_4$	Ar^e $Fe(CO)_4$:	$NR_2{}^f$ $Fe(CO)_4$ $Fe(CO)_4$
P-P	204.0	202.1	202.7	203.9	205.0	205.3
P-M	240.8	231.5	236.0	222.6	221.5	223.2
P_k-C	186.8	181.2	182.4	182.1	189.3	
P_f-C			183.6		185.9	
M-P-C(N)	121.5	120.3	120.7	125.8	115.1	120.9
P-P-M	133.5	135.5	134.2	126.6	135.5	128.7
P-P_k-C(N)	103.6	104.1	105.6	107.1	109.3	110.2
P-P_f-C(N)			105.9		108.4	

Tab.15 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Komplex $(CO)_5Cr(Ment)P=P(Ment)Cr(CO)_5$ 5a im Vergleich zu den Daten anderer Diphosphenkomplexe vom Typ M(X)P=P(X)M´, R=$SiMe_3$, Ar=2,4,6-tris-t-Butylphenyl, a: *[186]* b: *[71]* c: *[187]* d: *[188]* e: *[174]* f: *[59]* P_k: koordinierter, P_f: unkoordinierter Phosphor

3.1.3. Darstellung und Eigenschaften von $(CO)_5W(Ment)P=P(Ment)W(CO)_5$

Die Darstellung von $(CO)_5W(Ment)P=P(Ment)W(CO)_5$ 5b erfolgt analog zu der in Kap. 3.1.1. beschriebenen Synthese des Chromkomplexes 5a. Im Falle der Wolframverbindung bereitet jedoch die chromatographische Aufarbeitung, auch bei 20°C keine Schwierigkeiten, da bei der Reduktion von $MentPBr_2W(CO)_5$ 1h mit Mg kein Phosphiniden-komplex $(CO)_5W(Ment)PW(CO)_5$ 6b entsteht. Das bei der Chromatographie anfallende Rohprodukt wird aus einem Pentan-Toluol-Gemisch bei -70°C umkristallisiert und liefert 5b in ca. 50%iger Ausbeute. Der Komplex bildet intensiv rote Kristalle, die etwas heller gefärbt sind als die Kristalle des Chromkomplexes 5a und bei 159.5°C unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich leicht, wenn auch etwas schlechter als 5a, in aprotischen organischen Lösungsmitteln. An Luft sind die Kristalle ohne merkliche Zersetzung wochenlang stabil, Lösungen zersetzen sich jedoch bei Luftzutritt allmählich.

Insgesamt verläuft die Reduktion von 1h zu 5b nach Gl. 21 sehr einheitlich. Als Nebenprodukt bildet sich lediglich Diphosphan-komplex $(CO)_5WMent(H)P-P(H)MentW(CO)_5$ 10b, der im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein Singulett bei -54ppm zeigt. Er resultiert wahrscheinlich aus der Reaktion von 5b mit dem Lösungsmittel THF gemäß Gl. 22.

(Gl. 21) $MentPBr_2W(CO)_5$ (1h) $\xrightarrow{Mg/THF}$ $(CO)_5W(Ment)P{=}P(Ment)W(CO)_5$ (5b)

(Gl. 22) 5b + $\longrightarrow$ $(CO)_5WMent(H)P{-}P(H)MentW(CO)_5$ (10b)

Daß die Resonanz bei -54ppm tatsächlich durch den Komplex 10b hervorgerufen wird, läßt sich dadurch erhärten, daß sie auch dann auftritt, wenn man 5b in Analogie zur Reaktion von 5a gemäß Gl. 20 (Kap. 3.1.2.) mit $LiAlH_4$ in Ether umsetzt. Im Gegensatz zur analogen Chromverbindung 10a ließ sich 10b jedoch hierbei nicht in reiner Form isolieren.

3.1.4. Spektroskopische Eigenschaften

$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

Charakteristisch für Verbindungen, die eine P=P- *[10-15, 59, 71, 151-155, 172-175, 184, 187-190]*, P=As- *[10, 160, 162, 173, 174, 191]* oder P=Sb-Doppelbindung *[191-193]* enthalten, ist die außergewöhnliche Lage der ^{31}P-NMR-Frequenzen. Im Vergleich zu Phosphanen liegen die chemischen Verschiebungen der Diphosphene nämlich bei sehr viel tieferem Feld, in der Regel zwischen +450 und +600ppm. Analoge Verhältnisse sind aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie bekannt: Doppelt gebundene C-Atome in Alkenen sind im Vergleich zu C-Atomen in gesättigten Verbindungen entschirmt *[194]*.

Ebenfalls charakteristisch für Diphosphene RP=PR´ ist die große P-P´-Kopplung, die bis zu 670Hz betragen kann *[154]* und ebenfalls ihre Parallele in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie von Alkenen hat: Hier steigen die C-C-Kopplungkonstanten in der Reihe CH_3-CH_3 < $CH_2=CH_2$ < CH≡CH von ca. 30 bis ca. 170Hz stark an *[194]*.

Im Gegensatz zu Phosphanen tritt bei der Koordination von Diphosphenen an Metallcarbonyle im allgemeinen eine Verschiebung der Phosphorresonanz zu hohem Feld auf, wobei in einkernigen Komplexen das koordinierte Phosphoratom naturgemäß die größte relative Verschiebung $\Delta\partial_P$ erfährt.

Die Frage, warum die Koordinationsverschiebung bei Diphosphenen negativ ist, während sie in der Mehrzahl der Fälle für Phosphane positiv ist (vgl. Kap. 1), konnte bisher nicht geklärt werden. Ungeklärt ist auch, warum in einem Fall, nämlich beim Komplex $(CO)_5Cr(Ph)P=P(Ph)Cr(CO)_5$ 5c der sehr große ∂_P-Wert von +927ppm beobachtet wurde *[71]*. Dies entspricht einem $\Delta\partial_P$-Wert von ca. +380ppm , wenn man für die chemische Verschiebung des freien Liganden, der als solcher nicht bekannt ist, den ∂_P-Wert des Phenyl-substituierten Phosphortoms im Diphosphen ArP=PPh ($\partial_{P(Ph)}$=+548.7ppm *[155]*) zugrundelegt.

Die chemischen Verschiebungen der in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe 5a und 5b fallen indes mit +447.5 und +361.5ppm in den für Diphosphenkomplexe typischen Bereich (Abb. 25).

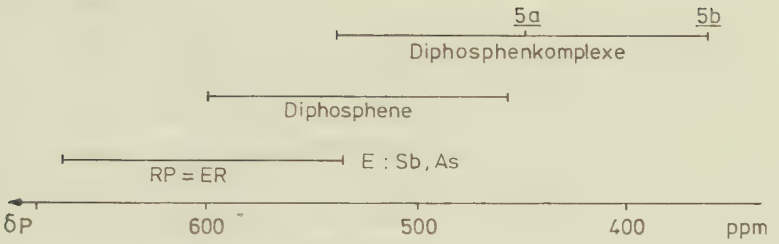


Abb. 25 Erwartungsbereich der chemischen Verschiebungen ∂_P für Verbindungen mit P=E-Strukturelementen (E=P, As, Sb)

Das Rohprodukt des Chromkomplexes 5a zeigt im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zwei Singuletts, eines bei +447.5ppm und ein weiteres geringerer Intensität bei +427.0ppm, das vermutlich vom cis-Isomeren herrührt. Durch Kristallisation aus Pentan kann jedoch reines trans-Produkt erhalten werden.

Der Wolframkomplex 5b fällt dagegen sofort isomerenrein an. Über die W-P-Kopplung kann keine Aussage gemacht werden, da das durch spinaktives ^{183}W bedingte Satellitensystem nicht zu diskreten Signalen aufgelöst werden konnte.

IR-Spektren

Die CO-Valenz- und Deformationsschwingungen der beiden Komplexe 5a und 5b sind, soweit eine Zuordnung möglich ist, in Tab. 16 zusammengestellt.

Zuordnung		$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 5a	5b
ν(CO)^a	$A_1^{(1)}$	2075 vw	2080 vw
		2055 s	2065 s
	B_1	1993 vw	1993 vw
	$A_1^{(2)}$	1975 vs	1973 vs
	E	1963 vs	1959 vs
		1952 vs	1952 vs
δ(MCO)^b		656 vs	594 vs
		640 vs	570 vs

Tab. 16 CO-Valenzschwingungen und MCO-Deformationsschwingungen der Diphosphenkomplexe $(CO)_5M(Ment)P=P(Ment)M(CO)_5$ 5a: M=Cr, 5b: M=W
a: Lösung in n-Pentan, b: Festkörper in KBr

Massenspektren

Das Molekülion wird für die Komplexe 5a und 5b sowohl im EI- als auch im FD-Massenspektrum beobachtet. Die EI-Spektren zeigen außerdem die für Carbonylkomplexe charakteristischen Fragmente, die aus sukzessiven CO-Abspaltungen resultieren. Den Basispeak bildet im Falle des Chromkomplexes 5a das Fragment $CrL^{+\cdot}$, im Falle des Wolframkomplexes 5b das Ion $(CO)_6W_2L^{+\cdot}$ (L=MentP=PMent).

Elektronenspektren

Die für Diphosphene charakteristischen Absorptionsbanden liegen im sichtbaren Bereich des Spektrums und sind auf $\pi \rightarrow \pi^*$- und $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge zurückzuführen *[192]*.

In den Komplexen 5 beobachtet man in diesem Bereich eine intensive Absorption und zwei bis drei schwächere Banden, die vermutlich auf Übergänge im M=P-P=M-π-System zurückzuführen sind *[71]*.

In Tab. 17 sind die Hauptabsorptionen aus den Elektronenanregungsspektren der Diphosphenkomplexe 5 zusammengestellt.

Abb. 26 zeigt die Spektren der Diphoshenkomplexe im Bereich von 300 bis 640nm.

Komplex	λ_{max} [nm]	ε_{max} [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Lit.
5a	504	22000	
5b	499	29000	
5c	528	20000	*[71]*

Tab. 17 UV-Vis-Daten der Diphosphenkomplexe 5

Die angegebenen ε-Werte für 5a und 5b beziehen sich auf frisch bereitete Lösungen in Pentan, da bereits nach kurzer Zeit eine Veränderung der Extinktion beobachtet wird.

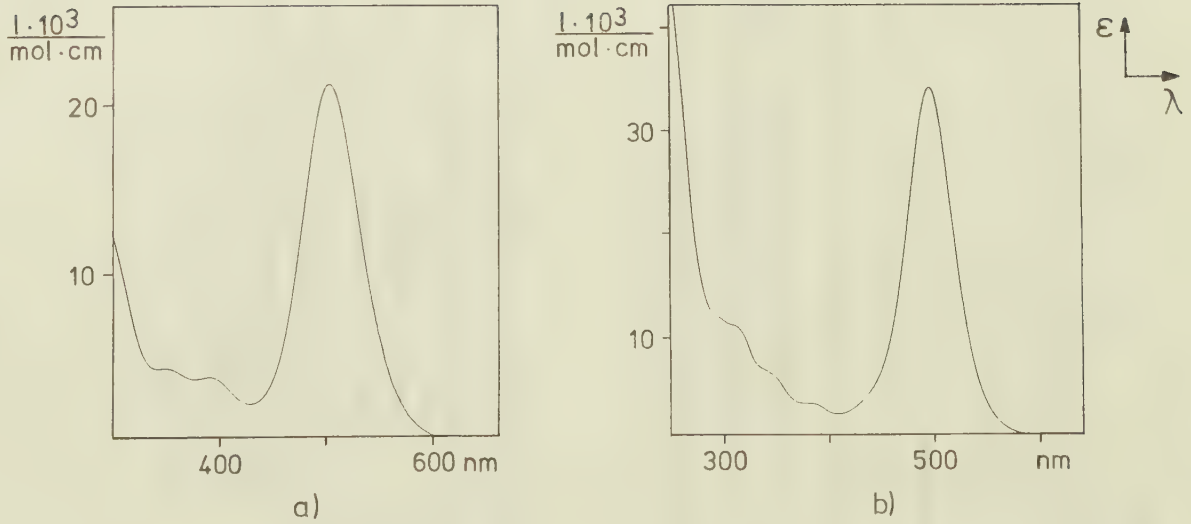


Abb. 26 UV-Vis-Spektren der Diphosphenkomplexe $(CO)_5M(Ment)P=P(Ment)M(CO)_5$ in Pentan
a) M=Cr 5a , b) M=W 5b

3.2. Phosphinidenkomplexe

Ähnlich wie bei der Reduktion freier Dihalogenphosphane freie Phosphinidene RP | als reaktive Zwischenstufen postuliert werden *[2,195-197]* stellen einkernige Phosphinidenkomplexe RP-M(CO)$_5$ 6* möglicherweise instabile Zwischenstufen bei der Dehalogenierung der koordinierten Liganden dar. Während jedoch die Reaktion der freien Liganden in der Regel zu Oligomeren oder in manchen Fällen zu Dimeren (vgl. Kap.3.1.) führt, besitzt der Komplex 6* in Gegenwart überschüssiger Metallcarbonylgruppen eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit, indem er nämlich gemäß Gl.23 mit einem Metallcarbonylrest zum zweikernigen Phosphinidenkomplex 6 weiterreagiert.

(Gl.23) $RPX_2M(CO)_5 \xrightarrow{\text{Reduktion}} [RP\text{-}M(CO)_5]$ (6*) X=Br, Cl

6* $\xrightarrow{\text{Metallcarbonyl}} (CO)_5M(R)PM(CO)_5$ (6)

a R=Ment, M=Cr
b R=Ment, M=W
c R=t-Bu, M=Cr *[65]*

Der erste Phosphinidenkomplex PhP[Mn(CO)$_2$Cp]$_2$ mit trigonal-planar hybridisiertem Phosphor konnte 1975 von *G.Huttner et al.* durch Thermolyse von (PhP)$_3$[Mn(CO)$_2$Cp]$_3$ in geringer Ausbeute hergestellt werden *[44,64]*. Zur gleichen Zeit gelang auch die Synthese des ersten Arsinidenkomplexes PhAs[Cr(CO)$_5$]$_2$ *[47,49]*. In

den darauffolgenden Jahren wurden eine Reihe von Methoden zur Darstellung von Arsiniden- und Stibinidenkomplexen entwickelt und zahlreiche Vertreter dieser Verbindungsklassen isoliert sowie in ihren Eigenschaften untersucht *[48, 50-62]*.

Weitere Erfolge bei der Synthese von Phosphinidenkomplexen konnten dagegen erst ab 1983 - also parallel zu dieser Arbeit *[43]* - mit der Darstellung Chrom-koordinierter Bis(trimethylsilyl)-aminophosphinidenkomplexe $RP[Cr(CO)_5]_2$ und $(CO)_5Cr(R)PCr(CO)_4P(R)Cr(CO)_5$ ($R=N(SiMe_3)_2$) *[59]*, des zu 6a analogen t-Butylphosphinidenkomplexes $t\text{-BuP}[Cr(CO)_5]_2$ 6d *[65]* sowie von Phosphinidenkomplexen des Urans und des Thoriums $HP[M(\eta^5\text{-}Me_5C_5)_2(OMe)_2]_2$, M=U, Th *[66]* erzielt werden. Diesen folgte erst kürzlich ein Bericht über ein Verfahren zur gezielten Syntese aromatisch substituierter Phosphinidenkomplexe des Mangans $ArP[Mn(CO)_2Cp]_2$, Ar=Arylrest *[36]*.

Die Struktur dieser planar gebauten Phosphinidenkomplexe, in denen der Phosphor nur ein Elektronensextett besitzt, wird ebenso wie die der gruppenhomologen Arsen- und Antimonverbindungen im allgemeinen mit einem 4-Elektronen-3-Zentren-Modell beschrieben (Abb. 27).

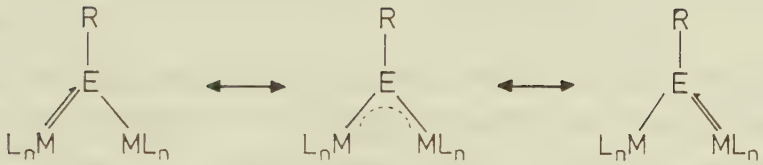


Abb. 27 4-Elektronen-3-Zentrenmodell zur Deutung der Bindungsverhältnisse in Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibinidenkomplexen; E=P, As, Sb; M=Cr, W, Mn

Diese Formulierung stützt sich zum einen auf Strukturanalysen, nach denen die E-M-Bindungen kürzer sind als gewöhnliche Einfachbindungen und darauf, daß die Molekülsymmetrie bzgl. E und seiner Substituenten planar ist.

Zum anderen zeigen die Elektronenspektren von Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibinidenkomplexen ein intensives Absorptionsmaximum im langwelligen Bereich des Spektrums, das einem Elektronenübergang im π-System zugeordnet werden kann und in Phosphan-, Arsan- und Stibankomplexen nicht auftritt. Die Absorption im sichtbaren Spektralbereich zeigt sich auch in der für derartige Komplexe typischen intensiven Farbigkeit sowie in der Ausbildung metallisch glänzender Kristalle.

Darüberhinaus erscheint eine Stabilisierung des Elektronensextetts am Atom E durch π-Donor-Rückbindungen seitens des Metalls plausibel.

3.2.1. Darstellung und Eigenschaften Menthylphosphiniden-verbrückter Komplexe

Basierend auf der eingangs erwähnten Überlegung, daß Metallcarbonylgruppen intermediär entstehende einkernige Phosphinidenkomplexe RP-M(CO)$_5$ 6* stabilisieren könnten (vgl. Kap. 3.2.), wurden die Menthyldibromphosphankomplexe 1g und 1i in Gegenwart äquimolarer Mengen M´(CO)$_5$THF mit Magnesium reduziert. Es zeigte sich, daß bei der Reduktion unter diesen Bedingungen tatsächlich in größeren Ausbeuten Phosphinidenkomplexe (CO)$_5$M(Ment)PM´(CO)$_5$ 6 entstehen, in denen Menthylphosphiniden MentP| als Ligand stabilisiert ist (Gl. 24) *[43]*.

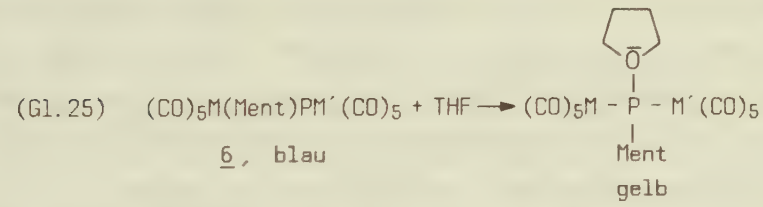
(Gl. 24) $\underset{\underline{1}}{\text{MentPBr}_2\text{M(CO)}_5} \xrightarrow{\text{Mg/M´(CO)}_5\text{THF}} \underset{\underline{6}}{\text{(CO)}_5\text{M(Ment)PM´(CO)}_5}$

6a M = M´ = Cr
6b M = M´ = W
6c M = Cr, M´ = W oder M = W, M´ = Cr

Die Reaktion wird durch Zugabe einer Lösung von M´(CO)$_5$THF in THF zu einer Mischung von Magnesiumpulver und 1 gestartet. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich rot und im IR-Spektrum erscheint die $\nu_{(CO)}A_1^{(1)}$-Absorptionsbande des Diphosphenkomplexes 5. Im weiteren Verlauf wird die Lösung zunehmend dunkler, bis sie zuletzt dunkelgrün ist. Im IR-Spektrum treten dann zusätzlich die Banden des Phosphinidenkomplexes 6 auf. Die Umsetzung wird durch Abfiltrieren des überschüssigen Magnesiumpulvers abgebrochen,

sobald die Bande des Edukts im IR-Spektrum verschwunden ist. Der nach Entfernen des Lösungsmittels resultierende blauviolette Reaktionsrückstand wird chromatographisch aufgearbeitet.

Ein interessantes Phänomen tritt auf, wenn man eine Probe der Reaktionslösung auf ein Filterpapier tüpfelt und trocknen läßt. Der zunächst rote Fleck verfärbt sich blau, sobald die letzten Lösungsmittelmengen verflüchtigt sind. Beim Befeuchten mit THF oder auch Aceton erscheint wieder die rote Farbe, die beim Verdampfen des Lösungsmittels wiederum zugunsten der blauen verschwindet. Dieser Versuch läßt sich einige Male wiederholen. Das geschilderte Phänomen ist auf eine Adduktbildung des Phosphinidenkomplexes mit Donor-Lösungsmitteln zurückzuführen (Gl. 25) *[65]*:



Der Farbwechsel von Blau nach Gelb gemäß Gl. 25 läßt sich am Beispiel der reinen Verbindung 6a demonstrieren.

Daß beim Reaktionsgemisch tatsächlich aber ein Farbumschlag von Blau nach Rot beobachtet wird, ist darauf zurückzuführen, daß hier neben 6 auch noch der intensiv rote Diphosphenkomplex 5 vorliegt.

Wie in Gl.24 gezeigt, läßt sich Menthylphosphiniden MentP| sowohl mit $Cr(CO)_5$- als auch mit $W(CO)_5$-Gruppen stabilisieren. Auf die einzelnen Komplexe 6a-c wird im folgenden näher eingegangen.

$(CO)_5Cr(Ment)PCr(CO)_5$ 6a

Durch Reduktion von 1f in Gegenwart von $Cr(CO)_5THF$ erhält man 6a in ca. 34%iger Ausbeute *[43]*. Die bei der Chromatographie anfallende blaue Fraktion liefert nach Einengen und Abkühlen auf -50°C schwarzblaue, metallisch glänzende Kristalle des Phosphinidenkomplexes 6a, die bei 126°C schmelzen und sich in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln gut lösen. Der als Nebenprodukt entstehende Diphosphenkomplex 5a laßt sich in diesem Fall jedoch nicht in reiner Form isolieren. Kristalle von 6a sind relativ luftstabil, sie zersetzen sich merklich erst nach einigen Tagen. An der Luft entfärben sich die kornblumenblauen Lösungen des Phosphinidenkomplexes jedoch innerhalb von Stunden.

Versuche, 6a mit der Lewis-Base Bu_3P im Sinne einer Adduktbildung gemäß Gl.26 umzusetzen, führten, wie auch im Falle der Reaktion von 6a mit Donor-Lösungsmitteln, zu einer Gelbfärbung der ursprünglich blauen Lösung.

(Gl.26) $(CO)_5Cr(Ment)PCr(CO)_5 \xrightarrow{Bu_3P} (CO)_5Cr(Ment)(Bu_3P)P-Cr(CO)_5$

Das entstandene Reaktionsprodukt war jedoch ^{31}P-NMR-spektroskopischen Befunden zufolge nicht einheitlich, u.a. hatten sich Komplexe des Typs $(Bu_3P)_nCr(CO)_m$ (n=1, 2; m=5, 4) gebildet. Auf eine Aufarbeitung des Reaktionsgemischs wurde deshalb verzichtet.

Kristallstrukturbestimmung *[186]*

Der Komplex 6a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Dimension der Elementarzelle, die vier Molekule 6a enthalt, ist a=1441.6(10), b=1608.1(7) und c=1072.0(4)pm, der monokline Winkel β betragt 98.11(5)° (Abb.28). Die asymmetrische Einheit weist zwei unabhangige Molekule auf, deren Struktur in Abb.29 gezeigt ist. Bindungslangen und -winkel der beiden Molekule unterscheiden sich nur unwesentlich.

Die Molekulgeometrie ist bzgl. des Phosphoratoms planar. Die P-Cr-Bindungsabstande betragen im Mittel 230.4pm. Dies ist im Vergleich zu anderen fur diese Elementkombination beobachteten Einfachbindungslangen kurz, liegt jedoch in dem fur vergleichbare Phosphinidenkomplexe beobachteten Bereich (Tab.18).

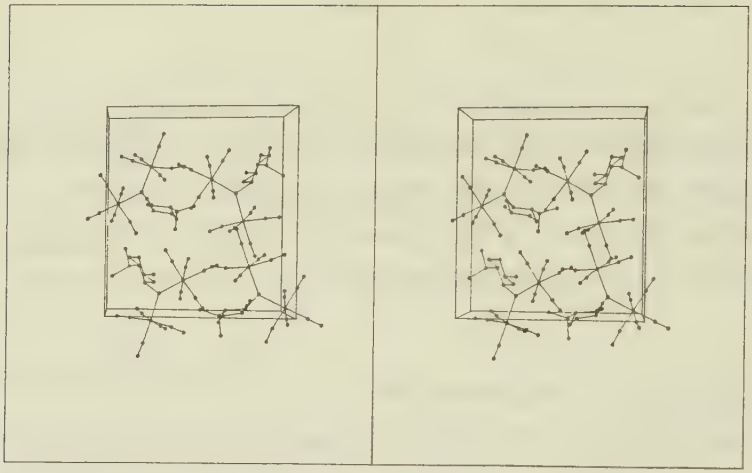


Abb. 28 Elementarzelle in Kristallen des Phosphinidenkomplexes MentP[Cr(CO)$_5$]$_2$ 6a

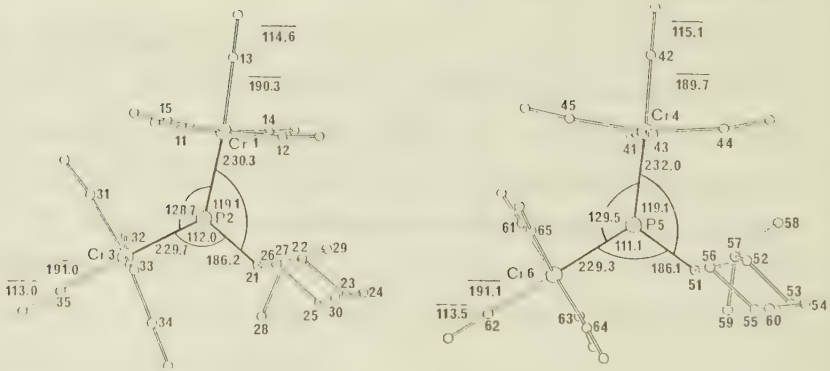


Abb. 29 Kristallstruktur des Phosphinidenkomplexes MentP[Cr(CO)$_5$]$_2$ 6a

Im Kristall sind die Chrompentacarbonylreste bzgl. der CO-Gruppen gestaffelt angeordnet. Die CrPC- und CrPCr-Winkel, die für eine trigonal-planare Anordnung 120° betragen sollten, geben die unterschiedlichen Raumansprüche der Substituenten Ment und $Cr(CO)_5$ wieder. Dabei wird deutlich, daß die Anordnung der Isopropylgruppe einen wesentlichen Einfluß auf den CrPC-Winkel hat, der im einen Fall 119° und im anderen Fall ca. 112° beträgt.

Bindungslängen/ Bindungswinkel [pm]/[°]	R= Ment *[186]*	t-Bu *[65]*	$N(SiMe_3)_2$ *[59]*
P-Cr	230.4	230.1	228.8
P-C(N)	186.4	190.3	169.7
Cr-P-C(N)	119.0 111.6	115.3 117.0	115.8 116.0
Cr-P-Cr	129.2	127.7	128.2

Tab. 18 Strukturdaten des Phoshinidenkomplexes $MentP[Cr(CO)_5]_2$ 6a im Vergleich zu anderen Chrom-Phosphinidenkomplexen $RP[Cr(CO)_5]_2$

$(CO)_5W(Ment)PW(CO)_5$ 6b

Bei der Reduktion von $MentPBr_2W(CO)_5$ 1i in Gegenwart stöchiometrischer Mengen $W(CO)_5THF$ bildet sich dem $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zufolge der Phosphinidenkomplex 6b als Hauptprodukt. Als Nebenprodukte

konnten der Diphosphenkomplex 5b, der Diphosphankomplex $(CO)_5WMent(H)P-P(H)MentW(CO)_5$ 10b (vgl. Kap. 3.1.3.) sowie der Cyclotriphosphankomplex $(MentP)_3W(CO)_5$ 2l, letzterer erkennbar an seinem charakteristischen ABX-Spektrum, identifiziert werden.

Die Isolierung von 6b aus diesem Reaktionsgemisch mittels Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

$(CO)_5W(Ment)PCr(CO)_5$ 6c

Der gemischt koordinierte Phosphinidenkomplex 6c läßt sich prinzipiell auf zwei Wegen darstellen :

Weg 1 : durch Reduktion von $MentPBr_2Cr(CO)_5$ 1f in Gegenwart von $W(CO)_5THF$

Weg 2 : durch Reduktion von $MentPBr_2W(CO)_5$ 1i in Gegenwart von $Cr(CO)_5THF$.

Die Reduktion nach Gl. 24 (S. 92) lieferte nach der Chromatographie in beiden Fällen ein Produktgemisch, das laut $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum hauptsächlich aus folgenden Komponenten bestand:

Weg 1 :	6c	$(CO)_5Cr(Ment)PW(CO)_5$
	6a	$MentP[Cr(CO)_5]_2$
	2k	$(MentP)_3Cr(CO)_5$
	5a	$(MentP)_2[Cr(CO)_5]_2$
	10a	$(MentPH)_2[Cr(CO)_5]_2$

Weg 2 :	6c	$(CO)_5Cr(Ment)PW(CO)_5$	
	6b	$MentP[W(CO)_5]_2$	wenig
	6a	$MentP[Cr(CO)_5]_2$	sehr wenig
	21	$(MentP)_3W(CO)_5$	
	5a	$(MentP)_2[Cr(CO)_5]_2$	wenig
	5b	$(MentP)_2[W(CO)_5]_2$	

Aus beiden Reaktionen ließen sich durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan geringe Mengen blau-violetter Kristalle, Schmp. ca. 124°C, isolieren. Die EI-Massenspektren zeigten, daß beide Produkte vorwiegend aus dem gemischten Komplex 6c bestanden, der im 1. Fall durch 6a, im 2. Fall jedoch durch 6b verunreinigt war. (Eine Dismutation von 6c im Massenspektrometer kann ausgeschlossen werden, da andernfalls in beiden Spektren die charakteristischen Fragmente aller drei Phosphinidenkomplexe auftreten müßten.)

Eine vollständige Trennung der Phosphinidenkomplexe gelang nicht. Aufgrund der spektroskopischen Daten (vgl. Kap. 3.2.2.) läßt sich 6c jedoch eindeutig die postulierte Struktur zuordnen.

3.2.2. Spektroskopische Eigenschaften

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektroskopie

Die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse des Phosphors in den Phosphinidenkomplexen spiegeln sich wieder in den extremen Werten ihrer chemischen Verschiebung ∂_P *[65, 198]*. Der bisher höchste für ein Phosphoratom gemessene Wert beträgt 1362ppm bei dem zu 6a strukturanalogen Phosphinidenkomplex t-BuP$[Cr(CO)_5]_2$ *[65]*. Daneben zeigen nur paramagnetische P-Verbindungen *[199-201]* derart große Tieffeldverschiebungen.

Unter diesem Aspekt liefert das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum für die Verbindungen 6a-c einen eindeutigen Hinweis auf ihre Konstitution. In Tab. 19 sind die entsprechenden Daten der Komplexe 6a-c sowie die der bisher ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersuchten Phosphinidenkomplexe zusammengestellt.

Komplex		∂_P [ppm]	J_{PW} [Hz]	Lit.
Ment$P[Cr(CO)_5]_2$	6a	1300		
$(CO)_5W$(Ment)$PCr(CO)_5$	6c	1170	181	
Ment$P[W(CO)_5]_2$	6b	1041	168	
t-Bu$P[Cr(CO)_5]_2$		1362		*[65]*
Ph$P[Mn(CO)_2Cp]_2$		884		*[36, 198]*
Ph$P[Mn(CO)_2\eta^5$-$MeC_5H_4]_2$		887		*[36]*
4-$MeOC_6H_4P[Mn(CO)_2Cp]_2$		896		*[36]*
4-$BrC_6H_4P[Mn(CO)_2Cp]_2$		887		*[36]*

Tab. 19 Chemische Verschiebungen und ^{31}P-^{183}W-Kopplungskonstanten der Komplexe 6 sowie Vergleichsdaten anderer Phosphinidenkomplexe

IR-Spektren

Im Bereich zwischen 2100 und 1900cm^{-1} beobachtet man für die Komplexe 6 sechs bis sieben CO-Valenzschwingungen. Wie schon in Kap. 1 beschrieben, sind für Moleküle mit lokaler C_{4v}-Symmetrie, wie die Komplexe $LCr(CO)_5$ sie darstellen, normalerweise drei, bei stark gestörter C_{4v}-Symmetrie vier bis fünf Banden im (CO)-Bereich zu erwarten. Die Spektren der Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibinidenkomplexe weisen jedoch in der Regel sechs bis sieben Banden in diesem Bereich auf *[48, 50-62]*. Dieser Befund wird auf eine gehinderte Rotation und die damit verbundene Anwesenheit verschiedener Rotameren zurückgeführt *[54]*. Das Bandenmuster der Phosphinidenkomplexe 6a-c entspricht in Lage und Intensität dem anderer analoger Komplexe (Tab. 20). Die im niederfrequenten Bereich des IR-Spektrums auftretenden MCO-Deformations- und MC-Valenzschwingungen lassen sich aufgrund der Bandenvielfalt in diesem Bereich nicht eindeutig zuordnen.

Komplex	$\tilde{\nu}$ CO-Valenzschwingungen [cm^{-1}]						Lit.
6a	2085w	2032s	2005w	1988vs	1978vs	1959w 1950m	
6b	2092w	2048s	2006w	1987vs	1973s[a]	1947m[a]	
6c	2088w	2039s	2005w	1987s 1983s	1973s	1946m	
t-BuP[Cr(CO)$_5$]$_2$	2085w	2030s	2006w	1985vs	1976s	1946m	*[65]*
t-BuAs[Cr(CO)$_5$]$_2$	2082w	2026m	2003w	1982s	1974s	1948m	*[57]*
t-BuAs[W(CO)$_5$]$_2$	2092w	2044s	2009w	1985s	1972s	1948m	*[57]*
t-BuSb[Cr(CO)$_5$]$_2$	2076w	2026m	2003m	1986s	1977s	1948m	*[62]*

Tab. 20 CO-Valenzschwingungen der Phosphinidenkomplexe (CO)$_5$M(Ment)PM´(CO)$_5$ 6 , a: M=M´=Cr, b: M=M´=W, c: M=Cr, M´=W sowie Vergleichsdaten ähnlicher Komplexe

a: Die Frequenzen sind dem Spektrum des Reaktionsgemisches entnommen, daher besteht bei zwei Banden Unsicherheit bzgl. der Zuordnung.

UV-Spektren

Die allen Phosphinidenkomplexen und gruppenhomologen Verbindungen gemeinsame intensiv grüne, blaue oder violette Farbe im Festkörper wie in Lösung drückt sich quantitativ in den Elektronenanregungsspektren aus. Bei den Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibinidenkomplexen des Chroms tritt zwischen 500 und 670nm eine farbgebende Absorptionsbande großer Intensität sowie eine schwächere bei kürzeren Wellenlängen auf (Tab. 21). Im Falle der Wolfram-Komplexe 6b und 6c können keine ε-Werte angegeben werden, da die Verbindungen nicht in reiner Form erhalten wurden. Darüberhinaus läßt sich bei 6b nur die intensive langwellige Bande identifizieren (Tab. 21).

Komplex	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	Lit.
6a	598	17000	388	4000	
6b	564	-	-	-	
6c	571	-	362	-	
t-BuP[Cr(CO)$_5$]$_2$	617	9000	385	1900	*[65]*
t-BuAs[Cr(CO)$_5$]$_2$	644	18000	415	3000	*[57]*
t-BuSb[Cr(CO)$_5$]$_2$	636	14100	418	3000	*[62]*
t-BuAs[W(CO)$_5$]$_2$	506	41000	375	8000	*[57]*

Tab. 21 UV-Vis-Daten (λ[nm], ε [l·mol^{-1}·cm^{-1}]) der Phosphinidenkomplexe (CO)$_5$M(Ment)PM'(CO)$_5$, 6a: M=M'=Cr, 6b: M=M'=W, 6c: M=Cr, M'=W sowie Vergleichswerte ähnlicher Komplexe

Die angegebenen ε-Werte für 6a beziehen sich auf frisch bereitete Lösungen in Pentan, da bereits nach kurzer Zeit eine Veränderung der Extinktion beobachtet wird.

Die Interpretation der Elektronenspektren erfolgt auf der Grundlage der schon beschriebenen Modellvorstellungen zur Struktur von Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibinidenkomplexen *[54]*: Das Phosphinidenmolekül MentP| bildet zwei σ-Donorbindungen zu den beiden $M(CO)_5$-Gruppen aus. Diesem σ-Bindungssystem ist ein π-System überlagert, das drei Orbitale umfaßt, je ein gefülltes d-Orbital der Metallatome und ein leeres p-Orbital am Phosphoratom. In Analogie zum Allyl-System resultieren aus dieser Atomorbitalkombination nach der HMO-Methode drei π-MOs, zwischen denen zwei symmetrieerlaubte Übergänge ν_1 und ν_2 möglich sind *[202]*.

Abb. 30 zeigt das MO-Schema gemäß der HMO-Methode sowie das UV-Vis-Spektrum von 6a im Bereich zwischen 300 und 800nm.

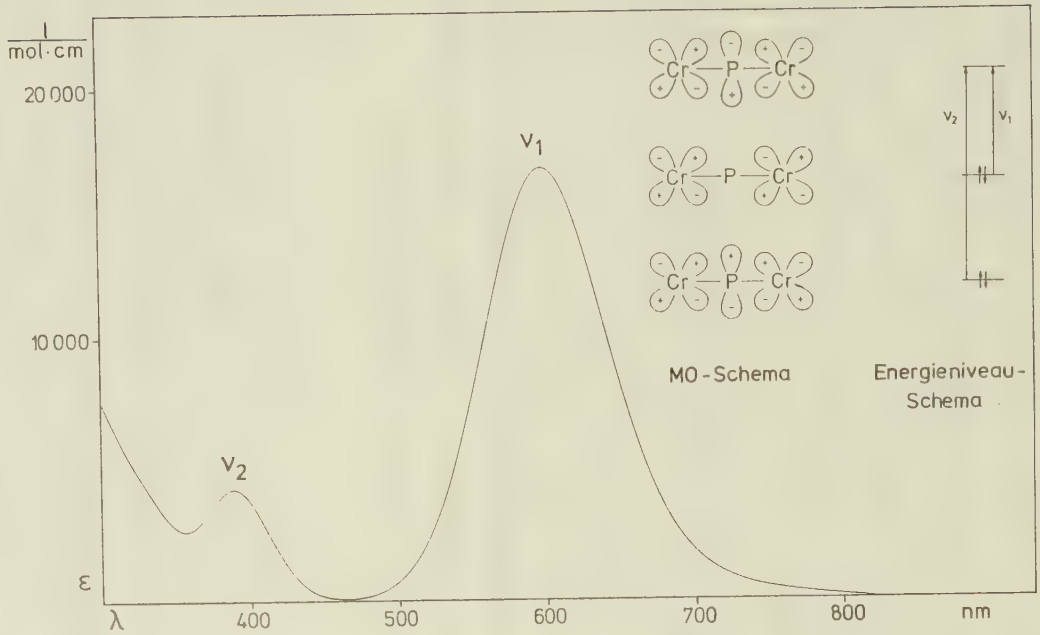


Abb. 30 UV-Vis-Spektren des Phosphinidenkomplexes $(CO)_5Cr(Ment)PCr(CO)_5$ 6a in Pentan und MO-Schema gemäß der HMO-Methode *[202]*

Massenspektren

Die Komplexe 6a und 6c fragmentieren unter EI-Bedingungen im Massenspektrometer in der für Metallcarbonylkomplexe charakteristischen Weise unter sukzessiver Abspaltung von CO-Gruppen. Der Molekül-Peak tritt in beiden Fällen mit einer relativen Intensität von ca. 10% auf. Alle metallhaltigen Fragmentionen weisen das für die jeweilige Metallkombination typische Isotopenmuster auf.

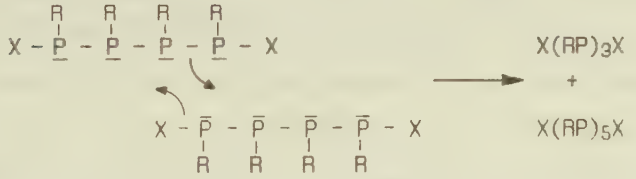
Tab. 22 zeigt die durch CO-Verlust resultierenden Fragmente der beiden Komplexe. Starke Unterschiede zwischen den Spektren der beiden Komplexe treten bei den Intensitäten auf. Während im Falle von 6a das Signal des Fragmentes $MentPCr_2^{+\cdot}$ den Basispeak liefert, tritt das analoge Fragment im Spektrum von 6c nicht mehr auf, Basispeak ist hier $MentPCrW(CO)_5^{+\cdot}$. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Abspaltung von CO-Gruppen aus dem $Cr(CO)_5$-Rest leichter erfolgt als aus den Wolframcarbonyl-Gruppen.

Komplex	$M^{+\cdot}$ – n CO										
	n= 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6a	14	14	14	10	57	78	78	51	56	98	100
6c	10	16	14	5	44	100	86	75	17	20	-

Tab. 22 rel. Intensitäten [%] der metallhaltigen Fragmente aus den EI-Massenspektren der Phosphinidenkomplexe $(CO)_5M(Ment)PM'(CO)_5$ 6, a: M=M'=Cr, c: M=Cr, M'=W

4. $(CO)_5CrBr(PhP)_4BrCr(CO)_5$ durch partielle Reduktion von $PhPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium

Kettenförmige Oligophosphane $X(RP)_nX$ mit X=R´, Hal, H, NEt_2, $SiMe_3$ und n>2 sind in der Regel instabile Verbindungen, die sehr leicht Disproportionierungsreaktionen unterliegen *[74, 203-207]*. Dies gilt insbesondere für Verbindungen mit X=Hal oder H, die schon ab n=2 in Lösung nicht mehr stabil sind *[6]* (Ausnahmen: t-Bu(Cl)P-P(Cl)t-Bu *[208]*, $Me_3Si(Cl)P$-P(Cl)$SiMe_3$ *[15]*). Für den Ablauf der Zersetzungsprozesse wird im allgemeinen eine Folge intermolekularer Vierzentrenmechanismen z. B. gemäß



diskutiert *[203, 205-207, 209, 210]*.

Relativ stabil sollten deshalb solche Verbindungen $X(RP)_nX$ sein, bei denen eine intermolekulare Reaktion nach obigem Schema kinetisch, d. h. infolge sterischer Abschirmung des Phosphors durch sperrige Substituenten R und X, gehindert ist. In der Tat sind eine Reihe t-Butyl-substituierter Di-, Tri- und Tetraphosphane mit funktionellen Gruppen beschrieben, die zum Teil eine bemerkenswerte Stabilität aufweisen *[74, 207, 208, 211-214]*.

Besonders erwähnt sei in diesem Zusammenhang das Tetraphosphan $Me_3Si(t\text{-}BuP)_4SiMe_3$, das in Lösung bis 40°C stabil ist *[212]*. Die einzigen bisher in Substanz isolierten, α,ω-halogensubstituierten Oligophosphane mit n>2 sind die Triphosphane $X(t\text{-}BuP)_3X$, X=Cl, Br, I, deren Stabilität in der Reihe Cl > Br > I abnimmt *[74, 211]*. Die Cl-Verbindung ist daher bisher das einzige bei Raumtemperatur unter Lichteinfluß stabile, lineare halogensubstituierte Oligophosphan mit mehr als zwei Phosphoratomen.

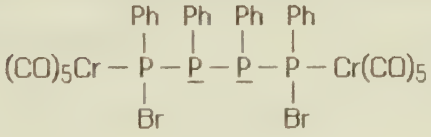
Wenig stabil sind dagegen die bisher dargestellten phenylsubstituierten Tri- und Tetraphosphane $X(PhP)_nX$, X=H, $SiMe_3$, n=3, 4 *[203-206, 215]*. Offenbar bewirkt der Raumbedarf der Phenylgruppe, selbst in Kombination mit Trimethylsilyl-Substituenten wie im Falle der Verbindung $Me_3Si(PhP)_3SiMe_3$ *[205]*, keine wirksame kinetische Hemmung der Disproportionierungsreaktion.

Die Vermutung liegt nahe, daß eine Blockierung der freien Phosphor-Elektronenpaare in linearen Phosphanen durch Koordination an Metallcarbonylgruppen eine Oligomerisierung verhindern könnte. Dadurch sollten dann auch Oligophosphane $X(RP)_nX$ mit weniger sperrigen Substituenten R stabil sein. Eine derartige Fixierung von im freien Zustand unbestandigen Diphosphanen als Brückenliganden in Koordinationsverbindungen gelang uns bereits in verschiedenen Fällen: Die Liganden $(P\text{-}P)=Br_2P\text{-}PBr_2$ *[6, 38-41, 43]*, R(Br)P-P(Br)R, R=Aryl *[6, 42, 43, 45]* und R(H)P-P(H)R (R=Ph

[42,43] Ment [vgl. Kap.5]) wurden auf diese Weise in Komplexen vom Typ $(CO)_5M(P\text{-}P)M(CO)_5$, M=Cr,W stabilisiert.

Auch der Triphosphankomplex $(CO)_5MoH(PhP)_3HMo(CO)_5$, der bei der Kondensation von $PhPCl_2$ mit dem monolithiierten Phenylphosphankomplex $PhP(H)LiMo(CO)_5$ entsteht, ist bei Raumtemperatur völlig stabil *[216]*.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nun, ein lineares 1,4-bromsubstituiertes Tetraphosphan im Komplex μ-[1,4-Dibrom-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphan]-1,4-bis[pentacarbonylchrom(0)]



8

zu stabilisieren *[43]*.

4.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der vollständigen Dehalogenierung von $PhPBr_2Cr(CO)_5$ 1g mit überschüssigem Magnesium entstehen, wie in Kap.2 beschrieben, Cyclophosphankomplexe $(PhP)_4[Cr(CO)_5]_2$ und $(PhP)_3[Cr(CO)_5]_m$, m=1,2.

Setzt man hingegen die Edukte 1g und Magnesium im äquimolaren Verhältnis miteinander um, so erhält man ein Stoffgemisch, das gemäß dem $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum folgende Komponenten enthält: Edukt 1g, Tetraphosphankomplex 8, μ-[1,2-Dibrom-1,2-diphenyldiphosphan]-bis[pentacarbonylchrom(0)] $(CO)_5CrPh(Br)P-P(Br)PhCr(CO)_5$ 7a *[6, 42, 45]*, vermutlich zweifach koordiniertes Tetraphenylcyclotetraphosphan $(PhP)_4[Cr(CO)_5]_2$ 3 [symmetrisches Multiplett mit $[AX]_2$-Charakter, vgl. Kap. 2.2.] sowie eine bisher nicht identifizierte Verbindung, gekennzeichnet durch ein Singulett bei 207.5ppm. Die Reaktion verläuft also weder vollständig, noch entsteht als Hauptprodukt Diphosphankomplex 7a, wie eigentlich erwartet, da ja die partielle Reduktion des freien Liganden in guter Ausbeute das Diphosphan Ph(Br)P-P(Br)Ph liefert *[6, 46]*.

Hinsichtlich des Reaktionsverlaufs lassen sich lediglich Vermutungen anstellen. Die Tatsache, daß ein Überschuß an Magnesium ausschließlich zu Cyclophosphankomplexen führt, läßt jedoch folgenden Ablauf plausibel erscheinen:

1. Schnelle vollständige Dehalogenierung eines Teils des Eduktes unter Bildung von Phosphinidenkomplex 6*

$$1g \xrightarrow{Mg} \underset{6^*}{[PhP\text{-}Cr(CO)_5]}$$

2. Einschub von 6* in eine PBr-Bindung unter Ausbildung eines dimeren bromhaltigen Komplexes

$$(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}Br + 6^* \longrightarrow \underset{7a}{(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}P(Br)PhCr(CO)_5}$$

3. Bildung des Tetraphosphankomplexes 8 durch Einschub von 6* in P-Br- oder P-P-Bindungen von 7a und Eliminierung von $Cr(CO)_5$-Gruppen aus sterischen Gründen

$$\underline{7a} + 2\,\underline{6}^* \xrightarrow{-2\,[Cr(CO)_5]} (CO)_5Cr\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{Ph}{P}}\text{-}\underset{|}{\overset{Ph}{P}}\text{-}\underset{|}{\overset{Ph}{P}}\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{Ph}{P}}\text{-}Cr(CO)_5$$

$\underline{8}$

4. durch Kombination von Phosphinideneinheiten [PhP-$Cr(CO)_5$] 6* werden als Nebenprodukte in geringem Maße Cyclophosphankomplexe $(PhP)_3[Cr(CO)_5]_{1,2}$ 2h,i und $(PhP)_4[Cr(CO)_5]_2$ 3 gebildet.

$$\underline{6}^* \xrightarrow{-[Cr(CO)_5]} \underset{\underline{2h,i}}{(PhP)_3[Cr(CO)_5]_{1,2}} + \underset{\underline{3}}{(PhP)_4[Cr(CO)_5]_2}$$

Daß der partiell bromsubstituierte Tetraphosphankomplex 8 keine Zwischenstufe bei der Dehalogenierung von $PhPBr_2Cr(CO)_5$ 1g zu den Cyclotriphosphankomplexen 2h,i gemäß Gl. 6 (Kap. 2, S. 31), bzw. auch zum Cyclotetraphosphankomplex 3 ist, zeigt sich dadurch, daß 8 mit Magnesium nur sehr langsam reagiert und sich dabei 2 - wie NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte - nur in untergeordnetem Maße bildet.

Aus der Reaktionslösung der äquimolaren Umsetzung von 1g mit Magnesium fällt beim Einengen 8 als gelber Feststoff aus, der jedoch noch durch Magnesiumbromid und Diphosphankomplex 7a verunreinigt

ist. Durch chromatographische Aufarbeitung und anschließende Kristallisation aus Chloroform erhält man 8 mit ca. 40%iger Ausbeute in Form feiner, gelber Nadeln, die sich ab 160°C zersetzen.

Der Komplex löst sich sehr wenig in Pentan und Aromaten, besser dagegen in Chloroform. In THF erfolgt allmählich Zersetzung. Als Feststoff ist 8 an der Luft kurze Zeit beständig, Lösungen in $CHCl_3$ zersetzen sich bei Luftzutritt schnell unter Grünfärbung.

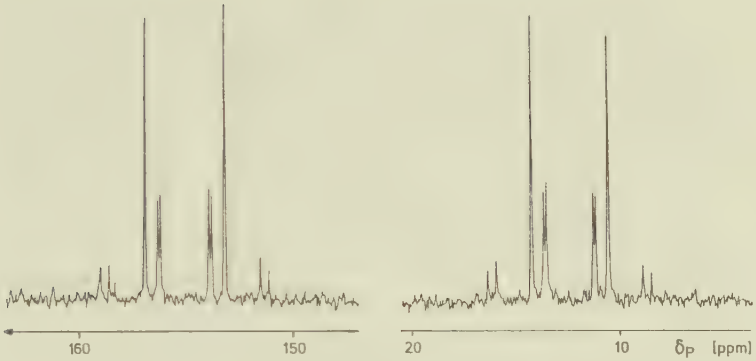
4.2. Spektroskopische Eigenschaften

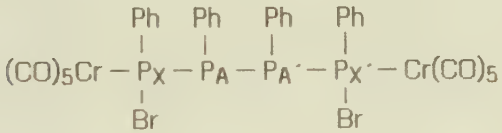
$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie und Struktur

Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 8 (Abb. 31) zeigt im Abstand von ca. 140ppm die zwei symmetrischen Signalgruppen eines $[AX]_2$-Systems.

Spektrenhabitus und absolute Größe der Kopplungskonstanten (zwei große und zwei kleine Kopplungen) beweisen die offenkettige, symmetrische Struktur von 8.

Tab. 23 faßt die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten von 8 zusammen und enthält überdies Vergleichsdaten kettenförmiger Tetraphosphane.





8

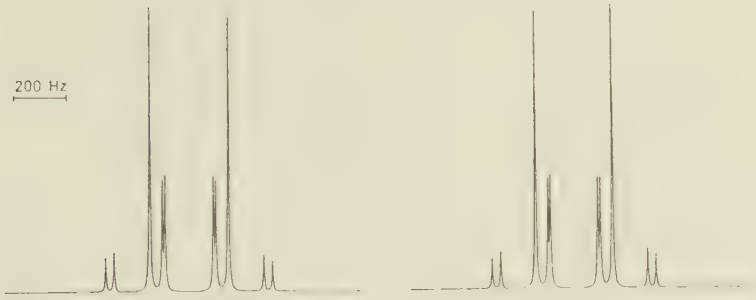


Abb. 31 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 8
a) gemessen in Chloroform, b) simuliertes Spektrum

∂P [ppm] J [Hz]	8 a, b, c, d?	R= X=	Ph [205] SiMe3 a	 b	 d	t-Bu [207] H b	 d	t-Bu [212] SiMe3 b
$\partial P_{X/X'}$	+155.0		- 88.3	-104.7	-104.7	- 56.6	- 50.3	- 47.2
$\partial P_{A/A'}$	+ 12.4		- 27.6	- 37.9	- 52.5	- 26.4	- 29.8	+ 1.1
J_{AX}	-322		-140.1	-126.5	-118.0	-210.8	-218.6	-471.1
$J_{AX'}$	+ 21		+128.1	+ 99.4	+112.2	+ 26.1	- 6.8	- 10.5
$J_{XX'}$	± 21		+ 12.8	+ 9.5	+ 7.8	+191.5	+ 22.1	+170.5
$J_{AA'}$	-205		-169.7	-258.5	-274.4	-251.4	-342.4	-341.2

Tab. 23 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Parameter des Tetraphosphankomplexes $(CO)_5CrBr(PhP)_4BrCr(CO)_5$ 8 sowie einiger Vergleichsverbindungen vom Typ $X(RP)_4X$

Der Index A bezieht sich auf die mittleren, der Index X auf die terminalen P-Atome.
a-d : Isomere gemäß Abb. 32

Aufgrund seiner vier chiralen Phosphorzentren sind für den Komplex 8 und auch für freie lineare Tetraphosphane der allgemeinen Formel $X(PR)_4X$, $R \neq X$, insgesamt sechs Diastereomere möglich (Abb. 32).

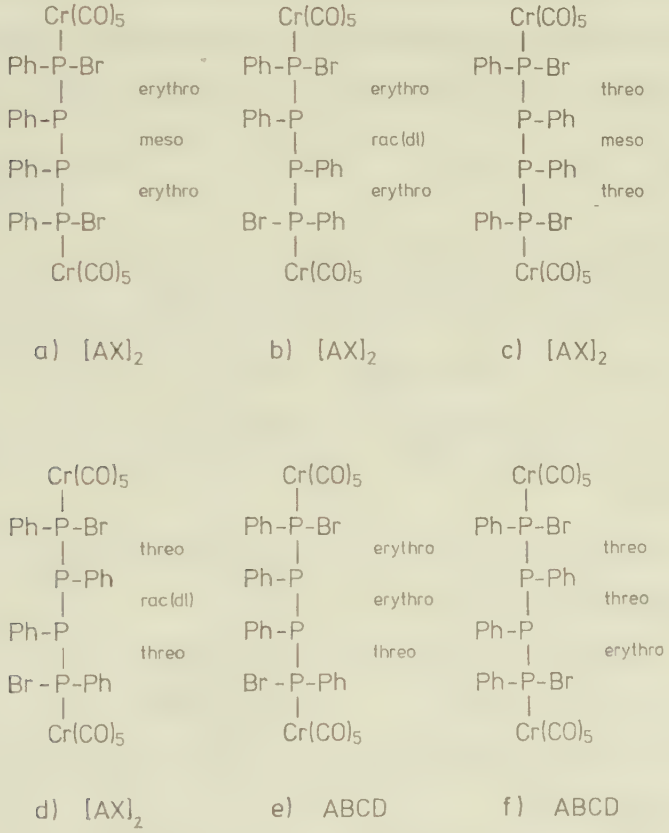


Abb. 32 Mögliche Diastereomeren und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spinsysteme des Komplexes 8

Von diesen entsteht bei der partiellen Reduktion von $PhPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium, dem NMR-spektroskopischen Befund zufolge, nur ein einziges, und zwar eines der symmetrischen Isomeren a, b, c oder d vom $[AX]_2$-Typ. Welche Konfiguration 8 tatsächlich zukommt, kann aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten nicht gesagt werden. Vermutlich bevorzugt der Komplex jedoch eine räumliche Anordnung, die eine optimale Ausrichtung der sterisch anspruchsvollen $Cr(CO)_5$-Gruppen erlaubt.

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\partial P_{A/A'}$ und $\partial P_{X/X'}$ zu den Phosphorkernen geht von den Voraussetzungen aus, daß zum einen koordinierte Phosphoratome im allgemeinen bei tieferem Feld in Resonanz treten als unkoordinierte, und zum anderen davon, daß ein Brom-Substituent ebenfalls einen Tieffeldshift bewirkt *[6, 211, 213]*.

Bei der Spinanalyse des $[AX]_2$-Spinsystems *[239]* ergeben sich folgende Parameter:

$$\left.\begin{matrix}|K| \\ |M|\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}184\ Hz \\ 226\ Hz\end{matrix} \qquad |N| = 301\ Hz \qquad |L| = 343\ Hz$$

Daraus resultieren unter Berücksichtigung der Struktur von 8 die Kopplungskonstanten:

$$|J_{AA'}| = (|K| + |M|)/2 = 205\ Hz$$
$$|J_{XX'}| = |(|K| - |M|)/2| = 21\ Hz$$
$$|J_{AX}| = (|N| + |L|)/2 = 322\ Hz$$
$$|J_{AX'}| = |(|N| - |L|)/2| = 21\ Hz.$$

Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{AA'}$ resultieren aus dem bekannten Sachverhalt, daß J^1-Kopplungen zwischen P(III)- bzw. P(IV)-Atomen negativ sind *[109, 129]*. Darüber hinaus ergeben sich rechnerisch für J_{AX} und $J_{AX'}$ umgekehrte Vorzeichen, da $|N| < |L|$, so daß lediglich für $^3J_{XX'}$ das Vorzeichen unbestimmt bleibt, da die Größen K und M nicht unterscheidbar sind.

IR-Spektren

Tab. 24 faßt die für den Komplex 8 charakteristischen Banden zusammen. Die langwelligen Absorptionen wurden versuchsweise zugeordnet (vgl. auch Kap. 1).

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]		Zuordnung	
2066	vs		$A_1^{(1)}$
1998	w	$\nu_{(CO)}$[a]	B_1
1959	vs		E
653	vs		A_1
640	vs		E
540	w	$\delta_{(MCO)}$	E
530	w		E
462	s	$\nu_{(MC)}$	$A_1^{(ax)}$
400	m	$\nu_{(PBr)}$	
388	m		

Tab. 24 IR-Spektrum des Tetraphoshankomplexes $(CO)_5CrBr(PhP)_4BrCr(CO)_5$ 8

Festkörperspektrum in KBr, a: Lösung in Chloroform

Massenspektrum

Von 8 konnte kein EI-Massenspektrum erhalten werden. Das FD-Massenspektrum zeigt hingegen den Molekülpeak bei m/z = 974.

5. Diphosphankomplexe $(CO)_5MR(X)P-P(X)RM(CO)_5$ mit funktionellen Substituenten X (X=Hal, NEt_2, H)

5.1. Darstellung und Reaktionen halogensubstituierter Diphosphankomplexe $(CO)_5MR(X)P-P(X)RM(CO)_5$

Reaktionen halogensubstituierter Diphosphane vom Typ R(X)P-P(X)R 9 lassen sich in homogener Phase nicht unter Erhaltung des Diphosphan-Strukturelements durchführen, da diese Verbindungen im allgemeinen (Ausnahme: t-Bu(Cl)P-P(Cl)t-Bu *[208]*) in Lösungen folgendem Gleichgewicht unterliegen (Gl. 27):

(Gl. 27)
$$\underset{\underline{9}}{n\ R(X)P-P(X)R} \rightleftharpoons n\ RPX_2 + \underset{X=Cl, Br, I}{(RP)_n}$$

Infolgedessen werden bei vielen Umsetzungen von 9 Reaktionsprodukte erhalten, die auf Reaktionen der Disproportionierungsprodukte zurückzuführen sind *[6, 46]*.

Das Reaktionsverhalten der P-X-Bindung in 9 laßt sich also nur dann untersuchen, wenn die Disproportionierung gemäß Gl. 27, die vermutlich unter Beteiligung der freien Elektronenpaare des Phosphors ablauft, verhindert wird. Dies ist in den Komplexen

$$\underset{\underline{7}}{(CO)_5MR(X)P-P(X)RM(CO)_5}$$

	X	R	M
a	Br	Ph	Cr
b	I	Ph	Cr
c	Br	An	Cr
d	Br	Ph	W

der Fall *[6, 42, 45]*, die in allen Lösungsmitteln, in denen die Phosphor-Metall-Bindung stabil ist (Aromaten, $CHCl_3$), unzersetzt

löslich sind. Eine Dismutierung der Liganden 9 gemäß Gl.27 ist lediglich in THF zu beobachten. Hierbei werden aus den Komplexen 7 , vermutlich unter Beteiligung des Donorlösungsmittels, $M(CO)_5$-Gruppen abgespalten. Dies führt zur Freisetzung der Liganden und zu deren Disproportionierung.

Zur Darstellung der Komplexe 7a-d setzt man die entsprechenden Diphosphane nach dem indirekt photochemischen Strohmeier-Verfahren *[63, 88]* mit einer Lösung von $M(CO)_5THF$ in THF um. Wegen der Disproportionierung des Liganden erhält man zunächst ein Produktgemisch, aus dem sich die verbrückten Komplexe 7 als jeweils schwerstlösliche Komponente mit bis zu 60% Ausbeute gewinnen lassen. Auf die genauen Einzelheiten der Synthese soll hier nicht eingegangen werden, da diese in vorangegangen Arbeiten ausführlich erläutert wurden *[42, 45]*. Lediglich die Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellten Wolfram-komplexes 7d ist im experimentellen Teil beschrieben.

Versuche, den einkernigen Komplex $(CO)_5CrPh(Br)P-P(Br)Ph$ 11a durch Umsetzung des Liganden Ph(Br)P-P(Br)Ph 9a mit einer äquimolaren Menge $Cr(CO)_5THF$ darzustellen, gelangen nicht. Und zwar erhält man wegen der Disproportionierung von 9a aus dieser Reaktion ebenfalls ein Produktgemisch, das hauptsächlich zweikernigen Komplex 7a , die einkernige Verbindung 11a und $PhPBr_2Cr(CO)_5$ 1g enthält. Aus diesem Gemisch ließ sich jedoch die einkernige Verbindung 11a nicht isolieren.

5.2. Reaktionen von $(CO)_5CrPh(Br)P-P(Br)PhCr(CO)_5$

5.2.1. Reduktion mit Metallen

Von den vielen denkbaren Reaktionen des komplexierten 1,2-Dibrom-1,2-diphenyldiphosphans erschien die Reduktion mit Metallen von besonderem Interesse, da sie möglicherweise zu einem komplexgebundenen azobenzolanalogen Diphosphen, $(CO)_5Cr(Ph)P=P(Ph)Cr(CO)_5$ 5c , führen könnte (Gl. 28).

(Gl. 28)

$$(CO)_5CrPh(Br)P-P(Br)PhCr(CO)_5 \quad (7a)$$

? + Metall − Metallbromid

$$(CO)_5Cr(Ph)P=P(Ph)Cr(CO)_5 \quad (5c)$$

Fur die Reduktion von 7a bot sich elementares Magnesium an, das sich fur freie Bromphosphane als geeignetes Reduktionsmittel erwiesen hatte *[1, 3, 6, 28]*. Da die Reaktivitat koordinierter Phosphane im allgemeinen jedoch geringer ist als die der freien Liganden *[6, 45, 217]*, wurde als Reaktionsmedium THF statt Ether gewahlt. Es zeigte sich jedoch, daß auch in diesem Losungsmittel die Reaktion nur sehr träge abläuft. So enthielt die Losung selbst nach 20h Reaktionsdauer gemäß dem $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum noch geringe Mengen Edukt. Wegen der Zersetzlichkeit von 7a in THF sind jedoch lange Reaktionszeiten in diesem Medium problematisch. Es

ist daher nicht verwunderlich, daß die Reaktion unter diesen Bedingungen zu einem Produktgemisch führt, das laut $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum folgende Komponenten enthält: Cyclophosphankomplexe $(PhP)_3Cr(CO)_5$ 2i und $(PhP)_4[Cr(CO)_5]_2$ 3 (vgl. Kap. 2) sowie den Diphosphankomplex $(CO)_5CrPh(H)P\text{-}P(H)PhCr(CO)_5$ 10c. Es gelang jedoch nicht, aus dem Stoffgemisch eine dieser Komponenten zu isolieren.

Die Entstehung von $(CO)_5CrPh(H)P\text{-}P(H)PhCr(CO)_5$ 10c läßt vermuten, daß die Reduktion von 7a primär zum gewünschten Diphosphenkomplex $(CO)_5Cr(Ph)P{=}P(Ph)Cr(CO)_5$ 5c führt (Gl. 29), der jedoch durch Abstraktion von Protonen aus dem Lösungsmittel THF zum Diphosphankomplex 10c weiterreagiert (Gl. 30). Auf eine intermediäre Bildung von 5c deutet möglicherweise auch die Beobachtung hin, daß sich die Reaktionslösung im Verlauf der Reduktion rotviolett färbt (vgl. *[71]*).

(Gl. 29) $$\underset{}{\text{7a}} \xrightarrow{\text{Reduktion}} \underset{\text{5c}}{[(CO)_5Cr(Ph)P{=}P(Ph)Cr(CO)_5]}$$

(Gl. 30) $$\underset{}{\text{5c}} + \text{O}\!\!\bigcirc \longrightarrow \underset{\text{10c}}{(CO)_5CrPh(H)P\text{-}P(H)PhCr(CO)_5} + \text{O}\!\!\bigcirc\!\!=$$

Ein ähnliches Phänomen wurde bereits früher geschildert: die unerwartete Bildung eines Diphosphan-Komplexes ließ sich auf das intermediäre Entstehen eines Diphosphenkomplexes und dessen Hydrierung durch das Lösungsmittel THF zurückführen *[64, 218]*.

Wegen dieser Nebenreaktion in THF wurden Versuche mit anderen Reduktionsmittel/Lösungsmittel-Systemen unternommen. Zur Anwendung kamen

a) Magnesium in Ethylenglykoldimethylether
b) Magnesium in Dioxan
c) feinverteiltes Magnesium, in situ erzeugt aus $MgCl_2$ durch Reduktion mit Kalium in Gegenwart von Kaliumiodid in Ether *[219, 220]*.
d) K/Na-Legierung in Toluol
e) Kalium in Gegenwart von Kaliumiodid in Benzol *[221]*
f) Natrium/Naphthalin in Ethylenglykoldiethylether *[222]*
g) Kalium in Gegenwart von 18-Krone-6 in Ethylenglykoldimethylether *[223]*

Es entstanden in allen Fällen Produktgemische, die zum Teil dieselben Komponenten enthielten, die auch bei der Umsetzung mit Magnesium in THF gebildet werden, z.T. aber auch andere, nicht identifizierte Produkte. In einigen Fällen zersetzte sich der Komplex 7a unter den gegebenen Reaktionsbedingungen.

5.2.2. Reduktion mit $LiAlH_4$ - Darstellung von $(CO)_5CrPh(H)P\text{-}P(H)PhCr(CO)_5$

Reduziert man 7a mit einer stöchiometrischen Menge Lithiumaluminiumhydrid in Ether/Benzol, so läßt sich in glatter Reaktion und ca. 70%iger Ausbeute der Komplex $(CO)_5CrPh(H)P\text{-}P(H)PhCr(CO)_5$ 10c darstellen (Gl. 31).

(Gl. 31) $2\ \underline{7a} + LiAlH_4 \longrightarrow 2\ \underline{10c} + LiBr + AlBr_3$

Während der freie Ligand Ph(H)P-P(H)Ph bei Raumtemperatur oder unter Lichteinfluß sehr schnell zu einer Mischung aus $PhPH_2$, $(PhP)_5$ und diversen Oligophosphanen disproportioniert *[210, 224, 225]*, ist er, koordiniert in 10c, unter diesen Bedingungen stabil. Ebenfalls sehr beständig ist er in dem von *G. Huttner et al.* beschriebenen Mangankomplex $Cp(CO)_2MnPh(H)P\text{-}P(H)PhMn(CO)_2Cp$, der jedoch nur in sehr geringen Ausbeuten als Nebenprodukt bei der Reaktion von $PhPLi_2Mn(CO)_2Cp$ und $PhPCl_2Mn(CO)_2Cp$ in THF gebildet wird *[177a, 103]*. 10c wird aus dem Reaktionsgemisch durch chromatographische Aufarbeitung als hellgelbes Kristallpulver isoliert. Der Komplex löst sich mäßig in Chloroform oder Toluol, aber nur sehr wenig in Pentan.

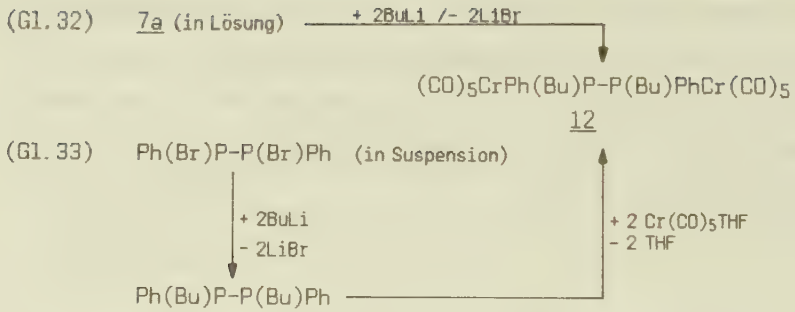
Aus dem $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum in Toluol, das zwei Singuletts bei 25.6 (Isomer I) und 24.4ppm (Isomer II) zeigt, läßt sich erkennen, daß der Komplex als Gemisch beider Diastereomeren (meso- und

rac-Form) anfällt (vgl. Kap. 5.4.1.). Die relativen Intensitäten zeigen, daß II die bevorzugte Form darstellt. Das Gemisch schmilzt bei 129°C unter Zersetzung. Aus ihm kann reines Isomer II (Smp.: 141°C (Z)) durch Kristallisation aus Toluol/Pentan erhalten werden.

5.2.3. Nucleophile Substitution

– Darstellung von $(CO)_5Ph(Bu)P-P(Bu)PhCr(CO)_5$

Während die Reaktion des freien 1,2-Dibrom-1,2-diphenyldiphosphan mit Butyllithium wegen der eingangs erwähnten Disproportionierung (Gl. 27) nur unter heterogenen Reaktionsbedingungen zum gewünschten 1,2-Dibutyl-1,2-diphenyldiphosphan führt *[6, 46]*, läßt sich diese Substitutionsreaktion am koordinierten Liganden 7a auch in homogener Phase durchführen *[42, 43]*. In guter Ausbeute bildet sich dabei der 1,2-Dibutyl-1,2-diphenyldiphosphan-verbruckte Komplex 12 (Gl. 32), dessen Darstellung übrigens auch aus dem Liganden durch Reaktion mit $Cr(CO)_5THF$ möglich ist (Gl. 33) *[43]*.



Die Darstellung von 12 gemäß Gl. 32 verläuft intermediär über das partiell substituierte Produkt $(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}P(Bu)PhCr(CO)_5$ 13 (zwei AB-Systeme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum *[45]*), ein Zeichen dafür, daß die P-Br-Bindung im Edukt 7a reaktiver ist als in der Zwischenstufe 13. Diese geringere Reaktivität von 13 könnte in der stärkeren sterischen Abschirmung der P-Br-Bindung oder aber in der geringeren Elektrophilie des Phosphors begründet liegen.

13 bildet hellgelbe, relativ luftstabile Kristalle, die in Pentan etwas, gut jedoch in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Seine spektroskopischen Eigenschaften werden zusammen mit denen der übrigen Diphosphankomplexe in Kap. 5.4. diskutiert.

5.3. Darstellung und Reaktionen von Metallcarbonylkomplexen des Liganden $Ph(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$

Da die Synthese halogensubstituierter Diphosphankomplexe 7 bzw. 11 aus den freien Liganden 9 gemäß

$$\underset{9}{R(X)P\text{-}P(X)R} \xrightarrow{M(CO)_5THF} \underset{11}{[(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)R]}$$

$$\underset{11}{} \xrightarrow{M(CO)_5THF} \underset{7}{(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)RM(CO)_5}$$

wegen der Disproportionierung von 9 und der Zersetzlichkeit der Komplexe 7 in THF (vgl. Kap. 5.1.) nur in wenigen Fällen möglich ist (nämlich nur für die in Substanz erhältlichen Liganden 9 und auch nur im Falle der zweikernigen Komplexe 7), sollte versucht werden, sie nach einer anderen Methode darzustellen.

Insbesondere sollte nach einer Darstellungsmöglichkeit für einkernige Komplexe 11 gesucht werden, da diese bezüglich ihrer Reaktionen besonders interessante Modellsubstanzen darstellen, die es erlauben, die Reaktivität der P-Halogen-Bindung eines koordinierten und eines unkoordinierten Phosphoratoms in ein und demselben Molekül vergleichend zu untersuchen.

Einen Weg zu den Verbindungen 11 und 7 sahen wir in der Substitution von Aminogruppen durch Halogen in koordinierten

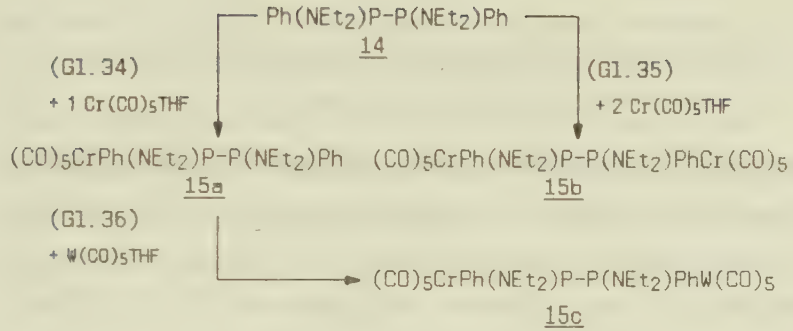
1,2-Diamino-1,2-diorganodiphosphanen $R(NR'_2)P\text{-}P(NR'_2)R$ mittels Halogenwasserstoff.

Die Spaltung der P-N-Bindung koordinierter Aminophosphane mit HBr wurde bereits früher in unserem Arbeitskreis eingehend untersucht *[40]*. So läßt sich beispielsweise auf diesem Wege der Komplex $(CO)_5CrBr_2P\text{-}PBr_2Cr(CO)_5$ aus $(CO)_5Cr(NEt_2)_2P\text{-}P(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ darstellen, der koordiniertes Tetrabromdiphoshan enthält, das als freier Ligand bekanntlich nicht beständig ist *[6, 38, 40]*.

Unter diesem Aspekt wurden daher Komplexe des Liganden $Ph(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$ 14 mit $Cr(CO)_5$- und $W(CO)_5$-Gruppen dargestellt. Hierbei war es von großem Vorteil, daß 14 im Gegensatz zu seinem bromsubstituierten Analogen Ph(Br)P-P(Br)Ph in Lösung nicht zur Disproportionierung neigt.

5.3.1. Darstellung von $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$, $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhCr(CO)_5$ und $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhW(CO)_5$

Läßt man den Liganden 14 mit $Cr(CO)_5THF$ reagieren, so erhält man je nach stöchiometrischem Verhältnis der Edukte in guter Ausbeute entweder den einkernigen Komplex $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$ 15a oder die zweikernige Verbindung $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhCr(CO)_5$ 15b als gelbe, feinkristalline Substanzen (Gl. 34, 35).



Um den einkernigen Komplex 15a in möglichst hoher Ausbeute herzustellen, muß durch langsames Zutropfen der $Cr(CO)_5THF$-Lösung zur Lösung des Liganden ein ständiger Überschuß des letzteren gewährleistet sein.

Der zweikernige Komplex $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhW(CO)_5$ 15c, in dem der Ligand an zwei verschiedene Metallzentren gebunden ist, kann durch Reaktion des einkernigen Chromkomplexes 15a mit einer äquimolaren Menge $W(CO)_5THF$ in ca. 50%iger Ausbeute hergestellt werden (Gl. 36).

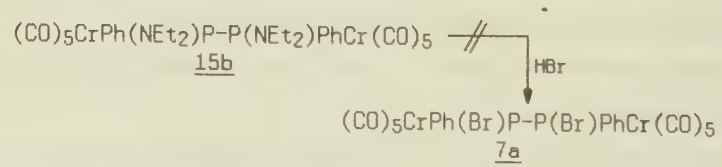
Die Löslichkeit der Komplexe 15a, 15b und 15c ist u.a. abhängig vom Molverhältnis Metall/Ligand. Während die zweikernigen Verbindungen 15b und 15c in Pentan relativ schwerlöslich sind, löst sich der einkernige Chromkomplex 15a darin gut. In Toluol, $CHCl_3$ und THF sind alle Komplexe gut und bei Raumtemperatur ohne Zersetzung löslich.

Zur Isomerie der Verbindungen 15 vgl. Kap. 5.4.

5.3.2. Umsetzung von $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhCr(CO)_5$ bzw. $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$ mit HBr

Während die Reaktion von $(CO)_5Cr(NEt_2)_2P\text{-}P(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ mit Bromwasserstoff glatt zu $(CO)_5CrBr_2P\text{-}PBr_2Cr(CO)_5$ führt *[38, 40]*, verläuft die entsprechende Umsetzung des verbrückten Zweikernkomplexes 15b nicht in der erwarteten Weise (Gl.37).

(Gl.37)



Vielmehr bildet sich bei der Reaktion von 15b mit überschüssigem Bromwasserstoff dem $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zufolge ein Gemisch aus $PhPBr_2Cr(CO)_5$ 1g und einer Verbindung, die ein Singulett bei 88.6ppm zeigt, das im protonengekoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum in ein Dublett mit J=355Hz aufspaltet, einem Wert, wie er für $^1J_{PH}$ in Komplexen üblich ist *[94]*. Bei dieser Verbindung handelt es sich wahrscheinlich um den Komplex $PhP(H)BrCr(CO)_5$ 16, der sich jedoch nicht isolieren ließ. Das EI-Massenspektrum des Gemisches zeigt neben dem Fragmentierungsmuster von 1g das Molekülion von 16 mit dem für die Elementkombination CrBr typischen Isotopenmuster, sowie die aus 16 durch CO-Abspaltung resultierenden Fragmentionen. Für die Identität dieser Verbindung spricht ferner die Lage der Phosphorresonanz: Die chemische Verschiebung δ_P=88.6ppm

liegt nämlich etwa in der Mitte zwischen den Resonanzen der Komplexe $PhPBr_2Cr(CO)_5$ (164ppm) und $PhPH_2Cr(CO)_5$ (-35ppm *[94]*).

Ein ähnlicher Komplex $PhP(H)ClMn(CO)_2Cp$ wurde von *G. Huttner et al.* bei der Umsetzung von $PhPH_2Mn(CO)_2Cp$ mit $C_6H_{11}NCl_2$ in THF postuliert *[64, 166]*. Auch hier war eine praparative Abtrennung von dem gleichzeitig entstehenden $PhPCl_2Mn(CO)_2Cp$ nicht möglich. Die Verbindung wurde von den Autoren anhand eines Folgeproduktes identifiziert.

Um den Verlauf der Reaktion zu analysieren, wurden folgende Versuche unternommen:

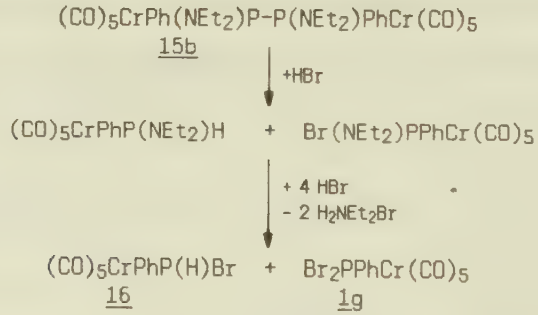
1. Umsetzung von 15b mit einer zur Substitution ausreichenden stöchiometrischen Menge HBr (Molverhältnis 15b : HBr = 1: 4).
2. Umsetzung von 15b mit einem Unterschuß an HBr (Molverhältnis 15b : HBr = 1: 1).
3. Reaktion von 7a mit überschüssigem HBr.

Die Umsetzungen führten in keinem Fall zu isolierbaren Produkten, lassen jedoch auf NMR-spektroskopischer Basis folgende Schlußfolgerungen zu:

Eine Substitutionsreaktion im Sinne der Gl. 37 erfolgt nicht; die Verbindung 7a tritt bei den ersten beiden Reaktionen im Spektrum nicht auf. Vielmehr scheint die Spaltung der P-P-Bindung die bevorzugte Primarreaktion zu sein. Daß 7a auch nicht intermediär auftritt, wird dadurch

bestätigt, daß eine authentische Probe von 7a selbst mit einem großen Überschuss von HBr nicht reagiert und unverändert zurückgewonnen werden kann (Versuch 3). Folgender Reaktionsweg erscheint daher plausibel:

(Gl. 38)



Versuche, den einkernigen Komplex 15a in nucleophiler Reaktion mit HBr zu $(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}P(Br)Ph$ 11a umzusetzen (Gl. 39), führten ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis.

(Gl. 39) 15a $\xrightarrow{HBr}$ $(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}P(Br)Ph$ 11a

Es bilden sich vielmehr bei unterschiedlichen Stöchiometrien jeweils Produktgemische, in denen sich 11a NMR-spektroskopisch nicht nachweisen läßt. Eine Aufarbeitung der Reaktionsgemische erschien aufgrund der Fülle der Produkte nicht sinnvoll. Offenbar erfolgt jedoch auch in diesem Falle eine Spaltung der P-P-Bindung, da im Spektrum die bei Erhaltung der Diphosphan-

struktur zu erwartenden AB-Spinsysteme nur in sehr geringer Intensität auftraten.

Die Synthese koordinierter bromsubstituierter Diphosphane durch Substitution der Aminogruppen im Komplex scheitert also an der offensichtlichen Labilität der P-P-Bindung in 15a und 15b.

5.4. Spektroskopische Eigenschaften und Struktur von Diphosphankomplexen $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)RM'(CO)_5$

5.4.1. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

Diphosphane des allgemeinen Typs R(X)P-P(X)R und ihre Komplexe $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)R$, $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)RM'(CO)_5$ mit M=M´oder M≠M´ besitzen zwei asymmetrische P-Atome. Aufgrund dieser beiden chiralen Zentren resultieren für die freien Diphosphane und die verbrückten Komplexe mit M=M´ drei mögliche Isomeren, von denen zwei zueinander enantiomer sind (Abb. 33).

Abb. 33 Isomeren der Diphosphane R(X)P-P(X)R sowie ihrer symmetrisch verbrückten Komplexe Y[R(X)P-P(X)R]Y
R=Alkyl, Aryl; X=Hal, H, NEt_2, Y= : , $Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$

Die einkernigen Komplexe sowie die zweikernigen Verbindungen $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)RM'(CO)_5$ mit M≠M´ können insgesamt vier isomere Formen bilden, von denen je zwei enantiomer sind (Abb. 34).

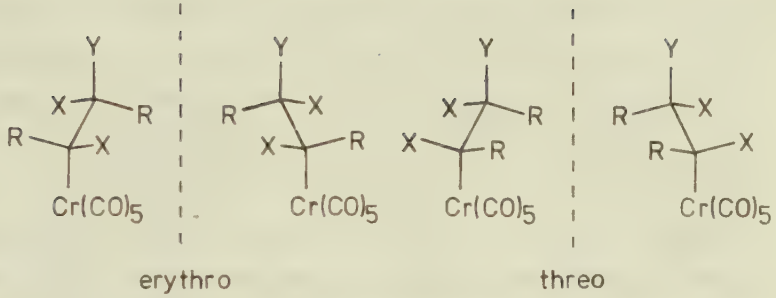


Abb. 34 Isomeren von Komplexen des Typs $(CO)_5Cr[R(X)P-P(X)R]Y$ mit Y= : , $W(CO)_5$

Dementsprechend weisen ihre $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren bei Anwesenheit aller Isomeren die Signale zweier diastereomerer Formen auf, wobei für die symmetrischen Verbindungen Singuletts und für die unsymmetrischen Komplexe Signale mit AB-Charakter zu erwarten sind.

Tab. 25 faßt die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten folgender Verbindungen zusammen:

$(CO)_5MR(X)P-P(X)RM(CO)_5$ 7

	M	R	X
a	Cr	Ph	Br
b	Cr	Ph	I
c	Cr	An	Br
d	W	Ph	Br
e	Cr	Ph	Cl

$(CO)_5CrPh(Bu)P-P(Bu)PhCr(CO)_5$ 12

$(CO)_5MR(H)P-P(H)RM(CO)_5$ 10

	M	R
a	Cr	Ment
b	W	Ment
c	Cr	Ph

$(CO)_5CrPh(NEt_2)P-P(NEt_2)PhY$ 15

	Y
a	:
b	$Cr(CO)_5$
c	$W(CO)_5$

Verb.	Isomer I			Isomer II					Lit.
	∂P_A [ppm]	∂P_B	J_{PP} [Hz]	∂P_A [ppm]	∂P_B	J_{PP} [Hz]	$\Delta\partial P_A$ [ppm]	$\Delta\partial P_B$	
7a	164.1			157.6			+92		*[42]*
7b	126.1			122.1			+83		*[42]*
7c	165.7			a			+94		*[42]*
7d	101.4			97.6			+30		
7e	167.0						+85		*[226,227]*
12^T	51.5			50.8			+80		*[42]*
15a	122.7	77.2	-340	115.6	74.9	-355	+67	+24	
15b	132.4			a			+80		
15c	129.0	92.4	-226	a			+77	+40	
$10a^B$	3.1	-23.5	-156	- 8.6					
$10b^{T*}$	-35.3	-63.1	-124	-51.9					
$10c^T$	25.6			24.4			+94		*[42]*

Tab. 25 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Diphosphan-Komplexe $(CO)_5MR(X)P-P(X)RM(CO)_5$, R=Aryl, Ment, X=Hal, H, NEt_2, Bu, M=Cr, W $(CO)_5CrPh(NEt_2)P_A-P_B(NEt_2)PhY$, Y= : , $W(CO)_5$; a: wurde nicht beobachtet; $^1J_{PP}$ aus Analogie negativ *[109, 129]*

Lösungen von 7 in $CHCl_3$, 15 in Toluol (T), B: Benzol; * wurde nicht isoliert;
$\Delta\partial p = \partial p(\text{Komplex}) - \partial p(\text{Ligand})$: Es wurden gemittelte ∂p-Werte zugrundegelegt.

Die Spektren der Komplexe 7 zeigen, daß diese im allgemeinen als Isomerengemische anfallen, in denen gewöhnlich eine Form überwiegt. Eine Zuordnung der beobachteten Singuletts zu einer der beiden diastereomeren Formen ist jedoch auf der Basis der vorhandenen Daten nicht möglich *[6]*. Die Koordinationsverschiebungen der Chrom-Komplexe liegen bei ca. +80 bis +90ppm, während $\Delta\partial p$ für den Wolfram-Komplex 7d nur ca. 30ppm beträgt. Auch in anderen Fällen konnte beobachtet werden, daß Wolfram-Komplexe von Phosphanen in der Regel kleinere ∂p-Werte besitzen als die analogen Chrom-Komplexe *[6, 91, 92]*.

Wie Tab. 25 zeigt, beobachtet man für die zweikernigen Komplexe 15b und 15c im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum nur ein Singulett bzw. AB-System, obwohl der Ligand $Ph(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$ 14 selbst als Isomerengemisch eingesetzt wird und die Synthese des einkernigen Komplex 15a auch beide Diastereomeren liefert. Es ist nicht anzunehmen, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Bildung der Zweikernkomplexe unter vollständiger Isomerisierung des Eduktes bzw. des Komplexes 15a abläuft oder daß die Signale beider Diastereomeren zufällig überlagert sind. Wahrscheinlicher ist, daß die leichtest lösliche Verbindung bei der Aufarbeitung verloren geht (Die Mutterlaugen wurden nicht untersucht.). Letzteres dürfte auch für die Anisyl-substituierte Verbindung 7c zutreffen, die ebenfalls isomerenrein erhalten wird.

Eine bzgl. ihres $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums besonders interessante Verbindung ist der zweikernige 1,2-Di(-)menthyldiphosphankomplex

$(CO)_5CrMent(H)P\text{-}P(H)MentCr(CO)_5$ 10a. Wegen der Chiralität der (-)Menthylgruppen lassen sich bei dieser Verbindung die Isomeren aufgrund ihrer Spinsysteme im entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum unterscheiden (Abb. 35). (Dies wurde bereits im Zusammenhang mit Menthyl-substituierten freien Diphosphanen beschrieben *[6, 228]*.)

$$(-)Ment\text{-}P_R\text{-}P_S\text{-}(-)Ment \quad (-)Ment\text{-}P_R\text{-}P_R\text{-}(-)Ment$$
$$=$$
$$(-)Ment\text{-}P_S\text{-}P_R\text{-}(-)Ment \quad (-)Ment\text{-}P_S\text{-}P_S\text{-}(-)Ment$$

"meso" : 1 AB-System **"rac" : 2 A_2-Systeme**

Abb. 35 Stereoisomeren von $(CO)_5CrMent(H)P\text{-}P(H)MentCr(CO)_5$ 10a und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spinsysteme

Wegen des optisch aktiven Restes sind hier nun, im Gegensatz zu symmetrisch substituierten Diphosphan-Verbindungen mit achiralen Substituenten, alle drei Formen (eine "meso"- und zwei "rac"-Formen) zueinander diastereomer. Folglich sollte man bei Vorliegen aller Isomeren im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum drei Spezies beobachten, von denen die beiden "rac"-Isomeren durch A_2-Systeme und die "meso"-Form durch ein AB-Spinsystem gekennzeichnet sind.

Im Spektrum von 10a beobachtet man fünf Linien: die vier Signale eines AB-Systems und ungefähr im Zentrum davon ein Singulett (Abb. 36). Der Diphosphankomplex 10a, der durch Hydrierung des Diphosphenkomplexes $(CO)_5CrMentP{=}PMentCr(CO)_5$ 5a entsteht (vgl. Kap. 3.1.), fällt demnach nach der hydrolytischen Aufarbeitung als

Gemisch aus einer der beiden "rac"-Formen (S,-8.6ppm) und dem "meso"-Isomeren (AB-System: ∂P_A=+3.1ppm, ∂P_B=-23.5ppm, J_{PP}=-156Hz) an. Die bevorzugte Bildung nur einer der beiden Formen, in denen beide P-Atome gleiche Konfiguration besitzen, wurde auch im Falle eines anderen Menthyl-substituierten Diphosphans t-Bu(Ment)P-P(Ment)t-Bu, beobachtet *[228]*.

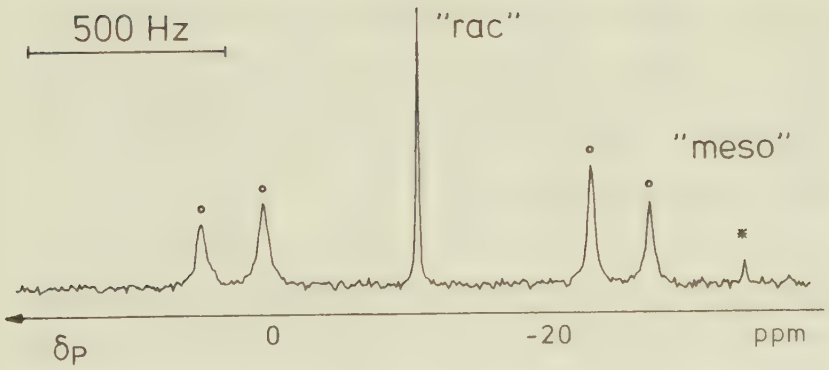


Abb. 36 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum eines Isomerengemisches von $(CO)_5CrMent(H)P-P(H)MentCr(CO)_5$ 10a

*: (-33.1ppm) Möglicherweise handelt es sich bei diesem Signal um das der zweiten "rac"-Form.

5.4.2. IR-Spektren

Tab. 26 stellt die IR-Daten der Diphosphankomplexe 7, 15, 12 und 10 zusammen.

Die Schwingungsspektren der Komplexe zeigen, daß in diesen Verbindungen $M(CO)_5$-Gruppen vorliegen. Im Bereich der CO-Valenzschwingungen findet man in den in Chloroform aufgenommenen Spektren drei bis vier Schwingungen der Rassen A_1, B_1 und E. Die in vielen Fällen beobachtete Aufspaltung der $A_1^{(1)}$-Bande hängt vermutlich nicht mit dem Auftreten mehrerer Diastereomeren zusammen, vielmehr trat sie auch bei solchen Proben auf, die gemäß dem $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum isomerenrein waren. Möglicherweise ist diese Beobachtung auf das Vorliegen von Rotameren in Lösung zurückzuführen. Eine Separierung von E- und $A_1^{(2)}$-Bande findet normalerweise in Chloroform und THF nicht statt, sondern wird nur in Pentan oder Hexan beobachtet.

Beim Komplex 12, dessen Spektrum in Pentan aufgenommen wurde, beobachtet man zwischen 2000 und 1900cm^{-1} drei intensive Banden, die den IR-erlaubten Schwingungen der Rassen $A_1^{(2)}$ und E zuzuordnen sind. Wie auch im Falle einiger Dibromphosphankomplexe (vgl. Kap. 1) wird hier die Entartung der E-Bande wegen der Symmetrieverzerrung durch den Liganden aufgehoben.

Die in den Diphosphankomplexen 10 auftretenden PH-Valenzschwingungen liegen um ca. 2330cm^{-1} und sind sehr intensitätsschwach.

Komplex	$\tilde{\nu}$(CO) [cm^{-1}] $A_1^{(1)}$		B_1	$A_1^{(2)}$	E		$\tilde{\nu}$(PH/PHal) [cm^{-1}]	Lit.
7a^C	2080m	2070s	2008w	1972vs			374m	*[42]*
7b^C	2085m	2070s	2008w	1971vs			376m	*[42]*
7c^C		2068m	1995w	1980vs			376w	*[42]*
7d^C	2088m	2074s		1975vs			374m	
7e^T		2066m	2000s	1959vs				*[226, 227]*
12^P	2068m	2058m	1992w 1983w	1956vs	1945s	1932s		*[42]*
15a^C	2070w	2058s	1984w	1940vs				
15b^C	2065vw	2055s	1982w	1945vs				
15c^C	2065m	2058s	1984w	1942vs				
10a^H	2070m	2059m	1993w	1953w	1937m		2330vw	
10c^P	2070m	2062m	1993w	1960vs			2340vw 2315vw	*[42]*

Tab. 26 IR-Schwingungen der Diphosphankomplexe $(CO)_5MR(X)P-P(X)RM'(CO)_5$, R=Aryl, Alkyl; X=Hal, H, NEt_2, Bu; M, M'=Cr, W
Lösungen in C: Chloroform, T: THF, P: Pentan, H: Hexan

5.4.3. Massenspektren

Verbrückte Komplexe mit 1,2-Dibrom-1,2-diorganodiphosphan-Liganden 7a-c und 12 ließen sich unter den gegebenen apparativen Bedingungen nicht unzersetzt in die Gasphase überführen, so daß ihre Massenspektren nur mit Hilfe der FD-Technik aufgenommen werden konnten. Die Daten in Tab. 27 sind daher den FD-Massenspektren entnommen.

Komplex	$M^{+\cdot}$	-Hal	$-M(CO)_5$	-2Hal
7a	758	679		600
7b	854	727	662	600
7c	818	739	626	660
12	714			

Tab. 27 m/z-Werte aus den FD-Massenspektren der Komplexe $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)RM(CO)_5$ 7 und 12

Demgegenüber lassen sich die Diphosphan-verbrückten Komplexe 10 problemlos nach der EI-Methode charakterisieren (Tab. 28).

Fragment	10a m/z	10a I[%]	10c m/z	10c I[%]
$M^{+\cdot}$	726	9	602	15
- CO	698	-	-	-
-2CO	670	<1	-	-
-3CO	642	-	519	5
-4CO	614	9	490	7
-5CO	586	50	462	33
-6CO	558	14	434	7
-7CO	530	5	406	11
-8CO	-	-	378	7
-9CO	474	4	350	25
-10CO	446	11	322	63
$M^{+\cdot}$-$Cr(CO)_5$	534	7	-	-
- CO	506	13	-	-
-4CO	422	14	-	-
-5CO	394	100	170	92
$CrRPH_2^{+\cdot}$	224	27	162	100

Tab. 28 Chromhaltige Fragmentionen und relative Intensitäten aus den EI-Massenspektren der Komplexe $(CO)_5CrR(H)P\text{-}P(H)RCr(CO)_5$ 10 (a: R=Ment, c: R=Ph)

Fur beide Komplexe beobachtet man neben dem Molekulion analoge Fragmentionen. Danach verlauft die Fragmentierung vermutlich nach folgendem Schema ab (Abb. 37):

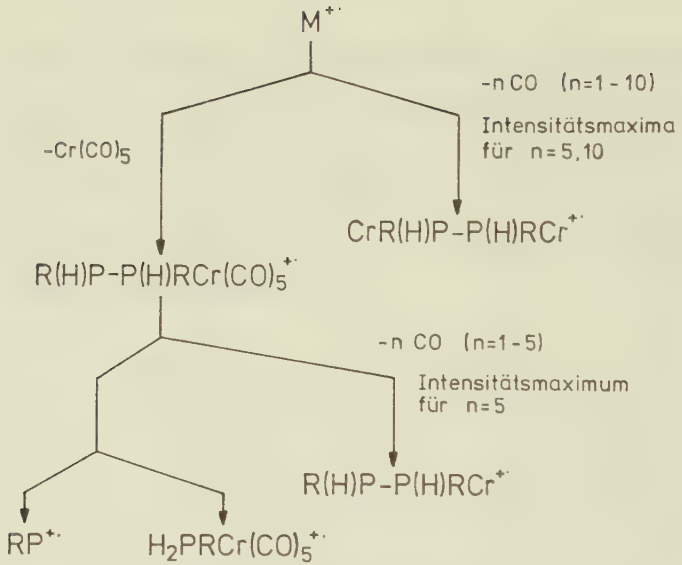
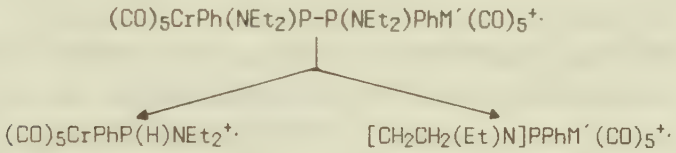


Abb. 37 Zerfall der Komplexe $(CO)_5CrR(H)P-P(H)RCr(CO)_5$ 10 unter EI-Bedingungen, a : R=Ment, c : R=Ph

Wie auch im Falle der Komplexe 1 ist die Abspaltung sämtlicher CO-Gruppen aus einem $Cr(CO)_5$-Rest bevorzugt. Daher erreichen die Signale der Fragmente $CrR(H)P-P(H)RCr(CO)_5^{+\cdot}$, $CrR(H)P-P(H)RCr^{+\cdot}$ und $R(H)P-P(H)RCr^{+\cdot}$ unter den durch CO-Abspaltungen hervorgerufenen Peaks die jeweils höchste Intensität.

In den EI-Massenspektren der Komplexe 15 findet sich lediglich beim einkernigen Komplex 15a der Molekülpeak. Die beiden Zweikernkomplexe 15b und 15c hingegen bilden lediglich Fragmente,

anhand derer sie identifiziert werden können: Charakteristisch ist in beiden Fällen eine Spaltung der P-P-Bindung unter gleichzeitiger Protonenübertragung gemäß



Die entstehenden Fragmentionen zerfallen weiter unter sukzessiver CO-Abspaltung. Basispeak ist für 15b $C_4H_8^{+\cdot}$ (m/z=56), für 15c $PhPNH^{+\cdot}$ (m/z=123). Letzteres tritt auch im Spektrum von 15b mit hoher Intensität (87%) auf. Im Gegensatz zu 15c zeigt 15b überdies im FD-Massenspektrum den Molekülpeak.

Der einkernige Komplex 15a verhält sich unter analogen Meßbedingungen ähnlich. Auch hier beobachtet man eine Spaltung der P-P-Bindung, die jedoch nicht mit einer Protonenübertragung gekoppelt ist. Vielmehr entstehen die Fragmente $Ph(NEt_2)P^{+\cdot}$ und $Ph(NEt)_2PCr(CO)_5^{+\cdot}$. Letzteres zerfällt weiter unter kontinuierlicher Abspaltung aller CO-Gruppen. Zusätzlich treten jedoch, wie bereits erwähnt, auch die Signale des Molekulions, sowie die daraus durch CO-Abspaltungen resultierenden Ionen in geringer Intensität auf. Außerdem findet man ein schwaches Signal des freien Liganden $Ph(NEt_2)P-P(NEt_2)Ph^{+\cdot}$. Basispeak bildet das Fragment $NEt^{+\cdot}$ (m/z=43).

C Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Sämtliche Operationen wurden unter inerten Bedingungen (gereinigtes Schutzgas: Ar, N_2) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße: 0.063-0.2mm) sowie silanisiertes Kieselgel *[229]* verwendet, das zuvor bei 50°C im Vak. getrocknet wurde.

Das für die Reduktionen verwendete Magnesium-Pulver wurde im Vak. ausgeheizt und mit Jod aktiviert.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in zugeschmolzenen Rohrchen in einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur Modell 510 der Fa. W. Büchi, Flawil/Schweiz, mit einem geeichten Thermometersatz gemessen; sie sind nicht korrigiert.

Spektrokopische Messungen

IR : Perkin Elmer 283,
Intensitäten: vs= sehr stark, s= stark, m= mittel, w= schwach, vw= sehr schwach, sh= Schulter

^{31}P-NMR (FT) : I. HX 90R, Bruker Physik

II. AM 200, Bruker Physik
Die Proben wurden in 10mm-NMR-Röhrchen mit externem Standard (5mm-Röhrchen im Annulus, D_2O oder d^6-Aceton) gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85%ige H_3PO_4 (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung). P_{III}-P_{III}-, P_{III}-P_{IV}- und P_{IV}-P_{IV}-Kopplungen über eine Bindung werden aus Analogiegründen *[109, 129]* als negativ angenommen.

^{1}H-NMR (FT) : I. HX 90R, Bruker Physik
II. AM 200, Bruker Physik
Die Messungen wurden in 5mm-Meßröhrchen in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS.

MS : Varian Mat 311 A
EI: Ionisierungsenergie 70eV, Emissionsstrom 60µA, Quellentemp. QT[°C], Probentemp. PT[°C]
FD: Hochspannung +3/-5kV , Anodenstrom I_A[mA]
Angegebene Intensitäten beziehen sich auf den Basispeak (rel. Int. =100%).

UV : Lambda 5, Perkin Elmer

Elementaranalysen

CHN-Analysen : Perkin Elmer, Analyser 263

Element	Aufschluß	Bestimmungsmethode	Lit.
P	Parrbombe	$Mg_2P_2O_7$, grav.	*[230, 231]*
Cr	HNO_3(konz.)	iodometrisch	*[232]*
W	HNO_3/H_2SO_4(konz.)	Oxinat, grav.	*[233]*
Br	KOH/H_2O_2/ iso-Propanol	$AgNO_3$, potentiometr.	*[234]*

Chromatographie

Die chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgt, wenn nicht anders vermerkt, wie nachfolgend beschrieben: Der Reaktionsrückstand wird auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen, indem man ihn in Chloroform, Benzol oder Pentan löst und die Lösung mit soviel Kieselgel versetzt (ca. 10-30ml), daß nach Abziehen des Lösungsmittels ein rieselfähiges Produkt zurückbleibt. Dieses schichtet man auf eine mit unbehandeltem Kieselgel beschickte Säule (Schichthöhe und Säulendurchmesser in cm sind jeweils angegeben) und eluiert mit dem jeweiligen Laufmittel.

2. Ausgangsverbindungen

Dibromorganophosphane

Die Dibromorganophosphane $RPBr_2$ (R=Me, Et, i-Pr, t-Bu, c-Hex, Ment, Ph) wurden aus den Dichlororganophosphanen $RPCl_2$ *[6, 235, 236]* durch Halogenaustausch hergestellt *[6, 237]*.

1,2-Bis(diethylamino)-1,2-diphenyldiphosphan 14

wurde durch Reduktion von Diethylaminophenylchlorphosphan mit Kalium *[238]*.

1,2-Dibrom-1,2-diphenyldiphosphan 9a

durch partielle Reduktion von Dibromphenylphosphan mit Mg *[6, 46]* hergestellt.

Pentacarbonyl-tetrahydrofurano-metall(0)

In Anlehnung an eine Vorschrift von *W. Strohmeier et. al. [88]* werden in einem Photoreaktor mit Flüssigkeitszwangsumwälzung (Modell 9316 der Fa. Normag) und Quecksilber-Hochdrucktauchlampe (TQ 150 der Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH) 0.07-0.12 molare Lösungen von Metallhexacarbonylen $M(CO)_6$ (M=Cr, W) in THF unter Wasserkühlung mit UV-Licht (250-600nm) 5.5h bestrahlt. Ein kontinuierlicher Inertgasstrom entfernt das gebildete CO. Das THF-Addukt $M(CO)_5THF$ wird in Lösung weiterverarbeitet.

3. Pentacarbonyl-dibromorganophosphan-metall(0) 1

Allgemeine Arbeitsvorschrift

25mmol des Liganden $RPBr_2$ werden mit der äquimolaren Menge einer frisch hergestellten Lösung des $M(CO)_5THF$-Adduktes versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand durch Sublimation bei 40°C/10^{-2}Torr von nicht umgesetztem Metallhexacarbonyl befreit.

Aufarbeitung:

Variante A : Der Rückstand wird in ca. 80ml Pentan gelöst, über Kieselgel (4 x 2cm) filtriert und mit 50ml Pentan nachgewaschen. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 40-20ml eingeengt, langsam auf -60°C abgekühlt und von den ausgefallenen Kristallen abdekantiert. Diese werden mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vak. getrocknet.

Variante B/C : Der Rückstand wird in Pentan gelöst und bei -30°C chromatographiert (Laufmittel Pentan, Säule 15 x 3cm). Die gelbe Fraktion wird vollständig eingeengt. Das resultierende Öl kristallisiert bei -35°C aus (**Variante B**), bzw. wird aus wenig Pentan bei -50°C umkristallisiert (**Variante C**).

Anmerkung: Die Wolfram-Komplexe 1h und 1i müssen unter weitgehendem Lichtausschluß gehandhabt werden.

Zur Charakterisierung dieser Komplexe vgl. Tab. 29 und 30.

R/M	Ausb. [%]	Smp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analysen [%] gef. (ber.) P M Br
Me/Cr	73	42.5	$C_6H_3Br_2CrO_5P$	[6]
1a	57	38.5-40 [6]	(397.9)	
Et /Cr	78	18.0	$C_7H_5Br_2CrO_5P$	7.46 (7.52)
1b		-	(411.9)	12.55 (12.62) 39.04 (38.80)
i-Pr/Cr	88	16.0	$C_8H_7Br_2CrO_5P$	7.23 (7.27)
1c			(425.9)	12.19 (12.21) 37.94 (37.52)
t-Bu/Cr	79	111.5	$C_9H_9Br_2CrO_5P$	6.98 (7.04)
1d			(440.0)	11.65 (11.82) 36.19 (36.33)
c-Hex/Cr	68	29.0	$C_{11}H_{11}Br_2CrO_5P$	6.58 (6.65)
1e			(466.0)	11.65 (11.16) 34.43 (34.30)
Ment/Cr*	77	45.0	$C_{15}H_{19}Br_2CrO_5P$	5.94 (5.93)
1f			(522.1)	9.33 (9.96) 31.14 (30.61)
Ph/Cr	79	41.0	$C_{11}H_5Br_2CrO_5P$	
1g	52	44-44.5 [6]	(459.9)	
Ment/W**	53	72.0	$C_{15}H_{19}Br_2O_5PW$	4.80 (4.74)
1h			(654.0)	28.11 (28.11) 24.75 (24.55)
Ph/W	54	31-32 [6]	$C_{11}H_5Br_2O_5PW$	
1i			(591.8)	

Tab. 29 Dibromorganophosphankomplexe $RPBr_2M(CO)_5$ 1

Die Aufarbeitung erfolgt nach Variante A bzw. B (*) oder C (**).

Komplex	∂_P [ppm]	$^1J_{PW}$ [Hz]	$^2J_{PH}$ [Hz]	$^3J_{PH}$ [Hz]	$^3J_{HH}$ [Hz]	∂_H [ppm]	$M^{+\cdot}$ (m/z) (%Int.)
1a	163.8		**			2.52 (s)	396 (58)
1b	190.9		3.6*	22.7	7.1	2.40 (mc) CH_2 1.11 (dt) CH_3	410 (33)
1c	211.4		**	22.8	6.8	2.33 (mc) CH 1.21 (dd) CH_3	424 (30)
1d	228.9			21.1		1.31 (d) CH_3	438 (31)
1e	206.7					2.34-1.08 (m)	464 (26)
1f	207.8					3.20-1.00 (m)	520 (4)
1g	163.8					7.95 (mc) 7.10 (mc)	458 (41)
1h[I]	126.0	305				3.00-0.97 (m)	652 (14)
1i [6]	76.7	332				***	590 (63)

Tab. 30 Spektroskopische Daten der Dibromorganophosphankomplexe $RPBr_2M(CO)_5$ 1
$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren[I] (ges. in Pentan, T: in Toluol) *: Kopplung wurde dem protonengekoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum entnommen, **: Es wurde keine Kopplung beobachtet (vgl. $i\text{-PrPCl}_2Cr(CO)_5$ [35]), ***: nicht angegeben. ^1H-NMR-Spektren[II] in Deuterobenzol, Molmassenpeak $M^{+\cdot}$ aus den EI-Spektren

4. Cyclotriphosphankomplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$ 2

4.1. Reduktion von $RPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium

Die Ausgangskomplexe $RPBr_2Cr(CO)_5$ 1 werden mit einem Zehnfachen der molaren Menge Mg-Pulver vorgelegt. Durch Zugabe des jeweils angegebenen Volumens THF wird die Reaktion gestartet und der Reaktionsverlauf in Abständen IR-spektroskopisch kontrolliert. Wenn die Bande der $A_1^{(1)}$-CO-Valenzschwingung ($\tilde{\nu}$ ca. 2080cm^{-1}) des Eduktes verschwunden ist, wird die Reaktion sofort durch Abfiltrieren des überschüssigen Magnesiums abgebrochen, das Filtrat zur Trockene eingeengt und der Rückstand, wie bei den einzelnen Verbindungen beschrieben, aufgearbeitet.

1,2,3-Trimethyl-1,2,3-tris[pentacarbonylchrom(0)]-cyclotriphosphan 2a

Ansatz : 2g (5mmol) $MePBr_2Cr(CO)_5$ 1a in 100ml THF
1.2g (49mmol) Mg-Pulver

Bedingungen : 50–100 min bei –20/–30°C

Aufarbeitung : Der Reaktionsrückstand wird in Chloroform gelöst und chromatographisch bei 20°C aufgearbeitet (Laufmittel $CHCl_3$, Säule 10 x 2.5cm). Nach einem farblosen Vorlauf wird die orange-gelbe Fraktion aufgefangen und zur Trockene eingeengt. Der

Rückstand wird bei -50°C aus THF umkristallisiert.

Orangegelbe Kristalle,

Ausb.: 0.4g (36%), Schmp.: 141°C (Z)

$C_{18}H_9Cr_3O_{15}P_3$ (714.2) Ber. C 30.27 H 1.27 Cr 21.84 P 13.01
Gef. 30.58 1.50 21.18 13.54

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (ges. in THF): XY_2 : ∂P_X=-60.9, ∂P_Y=-73.6ppm
J_{XY}=-117.6Hz

EI-MS (QT: 190°C, PT: 130°C): m/z = 714 (50%)

1,2,3-Triethyl-1,2,3-tris[pentacarbonylchrom(0)]-
cyclotriphosphan 2b

Ansatz : 2g (5mmol) $EtPBr_2Cr(CO)_5$ 1b in 100ml THF
1.2g (49mmol) Mg-Pulver

Bedingungen : 50-100 min bei -20°C

Aufarbeitung : wie unter 2b, Orangegelbe Kristalle, Ausb.: 0.5g
(39%), Schmp.: 142°C (Z)

$C_{21}H_{15}Cr_3O_{15}P_3$ (756.3) Ber. C 33.35 H 2.00 Cr 20.63 P 12.29
Gef. 33.16 1.99 19.90 12.70

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (ges. in THF): XY_2 : ∂P_X= -49.4, ∂P_Y = -54.1ppm
J_{XY} = -129.4Hz

EI-MS (QT: 180°C, PT: 130°C) : m/z = 756 (15%)

1,2,3-Triisopropyl-1,2-bis[pentacarbonylchrom(0)]-cyclotriphosphan 2c

Ansatz : 2g (4.7mmol) i-$PrPBr_2Cr(CO)_5$ 1c in 50ml THF
1.2g (49mmol) Mg-Pulver

Bedingungen : 20-60 min bei 20-25°C

Aufarbeitung : Der Rückstand wird in Benzol gelöst und mit Pentan bei 20°C chromatographiert (Säule 10 x 2.5cm). Nach einem farblosen Vorlauf erhält man eine gelbe Fraktion, aus der das Lösungsmittels im Vak. abgedampft wird. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Pentan bei -50°C kristallisiert. Gelbe Kristalle, Ausb.: 0.6g (60%), Schmp.: 125.5°C (Z) [Lit. *[109]*: ab 70°C (Z)]

$C_{19}H_{21}Cr_2O_{10}P_3$(606.3)	Ber.	C	37.64	H	3.49	Cr	17.15	P	15.33
	Gef.		37.66		3.34		17.13		15.02

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[II] (ges. in THF):

AXY : ∂P_A=-103.6, ∂P_X=-38.5, ∂P_Y=-35.4ppm
J_{XY}=-171.3, J_{AX}=-211.4, J_{AY}=-164.9Hz

EI-MS (QT: 190°C, PT: 80°C): m/z = 606 (1%)

1,2,3-Tri-t-butyl-pentacarbonylchrom(0)-cyclotriphosphan 2e

Ansatz : 2g (4.5mmol) t-$BuPBr_2Cr(CO)_5$ 1d in 75ml THF
1.1g (45mmol) Mg-Pulver

Bedingungen : 50-60min bei 20-25°C

Aufarbeitung : Der Rückstand wird in Benzol gelöst und chromatographisch bei 20°C aufgearbeitet (Laufmittel Pentan, Säule 10 x 2.5cm). Der farblose Vorlauf wird verworfen. Die gelbe Fraktion wird im Vak. auf ca. 20ml eingeengt und auf -60°C abgekühlt. Gelbe Kristalle, Ausb.: 0.4g (51%), Schmp.: 90.5°C (Z) [Lit. *[109]*: 75°C (Z)]

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR[I] (ges. in Toluol):

ABX : ∂P_A=-77.5, ∂P_B=-38.4, ∂P_X= -4.6ppm
J_{AB}=-180.5, J_{AX}=-243.6, J_{BX}=-269.1Hz

EI-MS (QT: =180°C, PT: 90°C): m/z = 456 (14%)

1,2,3-Tricyclohexyl-1,2-bis[pentacarbonylchrom(0)]-cyclotriphosphan 2f

Ansatz : 2g (4.3mmol) c-HexPBr$_2$Cr(CO)$_5$ 1e in 50ml THF
1g (41mmol) Mg-Pulver

Bedingungen : 35-70 min bei 20-25°C

Aufarbeitung : Der Reaktionsrückstand wird in Benzol gelöst und bei 20°C chromatographiert (Laufmittel Benzol/Pentan (1:1, v:v), Säule 10 x 2.5cm). Ein farbloser Vorlauf wird verworfen, die gelb bis braun gefärbten Fraktionen gesammelt und im Vak. zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird zunächst mit 2ml Toluol und dann mit 10ml Pentan versetzt,

das Gemisch anschließend auf -60°C abgekühlt und filtriert. Zur Reinigung kristallisiert man aus Toluol bei -50°C. Gelbe Kristalle,

Ausb.: 0.5g (44%), Schmp.: 165°C (Z)

$C_{28}H_{33}Cr_2O_{10}P_3$ (726.5) Ber. Cr 14.31 P 12.79
Gef. 14.24 12.44

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[1] (ges. in $CHCl_3$):

AXY : ∂P_A=-114.3, ∂P_X=-50.9, ∂P_Y=-43.3ppm
J_{XY}=-174.9, J_{AX}=-214.6, J_{AY}=-160.2Hz

EI-MS (QT: 180°C, PT: 150°C): m/z = 726 (2%)

1,2,3-Triphenyl-1,2-bis[pentacarbonylchrom(0)]-cyclotriphosphan 2h

Ansatz : 2.8g (6.1mmol) $PhPBr_2Cr(CO)_5$ 1g in 30ml THF
1.5g (62mmol) Mg-Pulver

Bedingungen : 10-40 min bei 0°C

Aufarbeitung : Der Rückstand wird in Benzol gelöst und bei 20°C chromatographiert (Laufmittel Pentan/Benzol (3:1, v:v), Säule 10 x 2.5cm). Nach einem farblosen bis hellgelben Vorlauf wird die orange-gelbe Fraktion aufgefangen und im Vak. zur Trockene eingeengt. Der feste Rückstand wird mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Gelbes Pulver, Ausb.: 0.4g (28%), Schmp.: 130°C

$C_{28}H_{15}Cr_2O_{10}P_3$(708.3) Ber. C 47.48 H 2.13
Gef. 46.96 2.20

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (ges. in $CHCl_3$):

AXY : ∂P_A=-139.6, ∂P_X=-39.9, ∂P_Y=-30.8ppm
J_{AX}=-227, J_{AY}= 163, J_{XY}=-182Hz

AX_2 : ∂P_A=-117.1, ∂P_X=-41.8ppm
J_{AX}=-170Hz

EI-MS (QT: 180°C, PT: 145°C): m/z = 708 (3%)

4.2. 1,2,3-Tricyclohexyl-pentacarbonylchrom(0)-cyclotriphosphan 2g durch Abspaltung einer $Cr(CO)_5$-Gruppe aus 1,2,3-Tricyclohexyl-1,2-bis[pentacarbonylchrom(0)]-cyclotriphosphan 2f mittels Bu_3P

1g (1.4mmol) des zweikernigen Komplexes 2f werden zusammen mit 0.3g (1.4mmol) Bu_3P in 30ml THF 16h bei 60°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt, der Rückstand in Pentan gelöst und bei 20°C chromatographiert (Laufmittel Pentan, Säule 5 x 2.5cm). Aus der gelben Fraktion resultiert ein gelbes Öl, das in wenig Pentan gerade gelöst wird. Bei -50°C bilden sich hellgelbe, durchscheinende Kristalle.

Ausb.: 0.5g (62%), Schmp.: 130.5°C (Z)

$C_{23}H_{33}CrO_5P_3$ (534.4) Ber. C 51.69 H 6.22 Cr 9.73 P 17.39
Gef. 51.61 6.19 10.03 17.14

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (in Toluol):

ABX : ∂P_A=-116.5, ∂P_B=-128.5, ∂P_X=-52.8ppm
J_{AB}=-146.7, J_{AX}=-216.5, J_{BX}=-251.8Hz

EI-MS (QT: 190°C, PT: 130°C): m/z = 534 (8%)

5. Reduktion von Dibrom(-)menthylphosphan-Komplexen $MentPBr_2M(CO)_5$ 1f (M=Cr), 1h (M=W)

Die Reduktionen von 1f und 1h werden durch Beobachtung der $A_1^{(1)}$-CO-Valenzschwingung (2100-2000cm^{-1}) im IR-Spektrum kontrolliert. Sobald die Bande des Eduktes bei 2073 (1f) bzw. 2085cm^{-1} (1h) nicht mehr sichtbar ist, wird vom ungelösten Magnesium abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Der Reaktionsrückstand wird, wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben, weiterverarbeitet.

5.1. Diphosphenkomplexe

μ-[1,2-Di(-)menthyldiphosphen]-bis[pentacarbonylchrom(0)] 5a

Zu 2g (3.8mmol) $MentPBr_2Cr(CO)_5$ 1f und 1g (41mmol) Mg-Pulver gibt man bei Raumtemperatur 10ml THF. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung rot und es tritt eine leichte Erwarmung ein. Dann gibt man weitere 40ml Lösungsmittel hinzu und rührt die Mischung bis zur Beendigung der Reaktion, was im allgemeinen nach ca. 20-30min der Fall ist. Der Rückstand wird in Pentan gelöst und bei -30°C über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Pentan, Säule 8 x 3cm). Nach einem farblosen bis gelben Vorlauf wird eine intensiv rote Fraktion aufgefangen, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. der Diphosphenkomplex 5a in ca. 70%iger Ausbeute als rotes

Pulver erhalten wird. Das Rohprodukt wird aus Pentan bei -50°C umkristallisiert. Rubinrote Kristalle,

Ausb.: 0.6g (44%), Schmp.: 125°C (Z)

$C_{30}H_{38}Cr_2O_{10}P_2$ (724.6) ber. C 49.73 H 5.29 Cr 14.35 P 8.55
gef. 49.75 5.23 14.38 8.61

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (in Pentan): ∂p = 447.5 (S, trans), 427.0ppm (S, cis)

EI-MS (QT: 190°C, PT: 100°C): m/z = 724 (1%)

FD-MS (I_A: 15mA, QT: 200°C) : m/z = 724

UV-VIS (c = 6.5×10^{-4} mol/l in Pentan):
λ_{max} [nm](ε_{max}[$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 351(4000), 390(4000), 504(22000)

μ-[1,2-Di(-)menthyldiphosphen]-bis[pentacarbonylwolfram(0)] 5b

Darstellung: analog 5a aus 3.2g (4.9mmol) $MentPBr_2W(CO)_5$ 1h und 1.5g (62mmol) Mg-Pulver

Der Reaktionsrückstand wird in Pentan gelöst bei 20°C chromatographiert (Laufmittel Pentan, Säule 8 x 3cm). Aus der roten Fraktion werden nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Toluol/Pentan (1:10, v:v) bei -50°C leuchtend rote Kristalle gewonnen.

Ausb.: 1.2g (51%), Schmp.: 159.5°C (Z)

$C_{30}H_{38}O_{10}P_2W_2$ (988.3) ber. C 36.46 H 3.88 P 6.27 W 37.21
gef. 36.47 3.88 6.43 37.08

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (ges. in Toluol): ∂p = 361.5ppm (S)

EI-MS (QT: 190°C, PT: 150°C) : m/z = 988 (14%)

FD-MS (I_A: 0/10mA, QT: 130°C): m/z = 988

UV-VIS (c= 4.1×10^{-4} mol/l in Pentan):
λ_{max}[nm](ε_{max}[$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 385(5000), 499(29000)

5.2. μ-(-)Menthylphosphiniden-bis[pentacarbonylchrom(0)] 6a

Ein Gemisch aus 2g (3.8mmol) $MentPBr_2Cr(CO)_5$ 1f und 1g (41mmol) Mg-Pulver wird mit einer äquimolaren Menge $Cr(CO)_5THF$ in 60ml THF zur Reaktion gebracht. Die Reduktion wird mit 10ml der Lösung gestartet. Sobald sich die Reaktionslösung dunkel färbt, werden die restlichen 50ml hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Reaktionsrückstand bei -30°C chromatographiert (Laufmittel Pentan, Säule 8 x 3cm). Aus der blauen Fraktion fällt der Phosphinidenkomplex 6a nach Einengen auf ein kleineres Volumen und Abkühlen auf -50°C in Form schwarzblauer, rosa schimmernder Kristalle aus. Ausb.: 0.7g (34%), Schmp.: 126°C (Z)

$C_{20}H_{19}O_{10}Cr_2P$ (554.3)	ber.	C	43.34	H	3.45	Cr	18.76	P 5.59
	gef.		43.22		3.52		18.88	5.52

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[11] (in Benzol): δ_P = 1300ppm (S)

EI-MS (QT: 190°C, PT: 80°C): m/z = 554 (14%)

UV-VIS (c= 2.5×10^{-5} mol/l in Pentan):
λ_{max} [nm](ε_{max} [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 388(4000), 598(17000)

6. μ-(1,4-Dibrom-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphan)-1,4-bis[pentacarbonylchrom(0)] 8

8.4g (20mmol) $PhPBr_2Cr(CO)_5$ 1g in 90ml THF werden mit 0.4g (20mmol) Mg-Pulver versetzt und bei Raumtemperatur 60min gerührt. Anschließend wird von überschüssigem Magnesium abfiltriert und zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 100ml Chloroform gelöst und bei 20°C chromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel $CHCl_3$, Säule 4 x 3cm). Ein farbloser Vorlauf wird verworfen, sodann das gesamte gelb bis braun gefärbte Eluat zusammen aufgefangen und bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Lösung langsam auf -50°C abgekühlt und die Kristalle von 8 bei dieser Temperatur abfiltriert. Aus der Mutterlauge kann durch Einengen auf ein kleineres Volumen und Kristallisation bei -50°C weiteres Produkt gewonnen werden. Gesamtausb.: 1.6g (36%), Schmp.: 160°C (Z)

$C_{34}H_{20}Br_2Cr_2O_{10}P_4$ (976.2) ber. C 41.83 H 2.06 Cr 10.65 Br 16.37
gef. 41.01 2.09 10.35 16.27

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[11] (ges. in $CHCl_3$): $[AX]_2$ ∂P_A = 155.0, ∂P_X = 12.4ppm
J_{AX} = -322, $J_{AX'}$ = +21,
$J_{AA'}$ = -205, $J_{XX'}$ = ±21Hz

FD-MS (IA: 20mA, QT: 180°C): m/z = 974

7. Koordination von Diphosphanen R(X)P-P(X)R an Metallcarbonyle

μ-(1,2-Dibrom-1,2-diphenyldiphosphan)-bis[pentacarbonyl-wolfram(0)] 7d

Zu 4.7g (12.5mmol) Ph(Br)P-P(Br)Ph werden 360ml einer Lösung von 25mmol $W(CO)_5THF$ in THF gegeben und bei Raumtemperatur 2h gerührt. Das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Wolframhexacarbonyl werden innerhalb von 6h im Vak. bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wird mit 6ml THF versetzt und ca. 20 Tage bei -35°C aufbewahrt. Anschließend wird das THF vollständig entfernt, der Rückstand in 60ml Toluol suspendiert, 12h auf -35°C gekühlt und der in Toluol schwerlösliche, hellgelbe Diphosphankomplex 7d abfiltriert. Ausb.: 4.4g (34%), Schmp.: ca. 140°C (Z)

$C_{22}H_{10}Br_2O_{10}P_2W_2$ (1023.8)

ber.	C	25.81	H	0.98	Br	15.61	P	6.05	W	35.92
gef.		25.72		0.96		15.36		6.30		36.08

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[1] (ges. in $CHCl_3$): ∂p= 101.4 ppm (S, Isomer I)
∂p= 97.6 ppm (S, Isomer II)

FD-MS (IA: 0/15/20mA, QT: 180°C): m/z = 1022

1,2-[Bis(diethylamino)-1,2-diphenyldiphosphan]-pentacarbonyl-chrom(0) 15a

290ml einer Lösung von 18.2mmol $Cr(CO)_5THF$ in THF werden innerhalb von 15h zu 6.6g (18.3mmol) $Ph(NEt_2)P-P(NEt_2)Ph$ 14, gelöst in 20ml

THF, getropft. Nach Entfernen des THF und nicht umgesetzten Chromhexacarbonyls im Vak. wird das resultierende gelbe Öl in 200ml Pentan gelöst und über Kieselgel (3 x 2.5cm) filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 50ml eingeengt und während 20h auf -35°C gekühlt. Hierbei scheiden sich gelbe Kristalle ab.

Ausb.: 8.8g (87%), Schmp.: 85-86°C

$C_{25}H_{30}CrN_2O_5P_2$ (522.5)

ber.	C	54.35	H	5.47	Cr	9.41	N	5.07	P 11.21
gef.		53.53		5.51		9.25		4.89	11.29

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (in Toluol): AB Isomer I : $\partial P_A = 122.7$, $\partial P_B = 77.2$ppm
$J_{AB} = -340$ Hz

Isomer II: $\partial P_A = 115.6$, $\partial P_B = 74.9$ppm
$J_{AB} = -355$Hz

EI-MS (QT: 190°C, PT: 95°C): m/z = 552 (<1%)

μ-[1,2-Bis(diethylamino)-1,2-diphenyldiphosphan]-bis[pentacarbonylchrom(0)] 15b

4.2g (11.7mmol) 14 werden mit einer Lösung von 23.2mmol $Cr(CO)_5THF$ in 400ml THF versetzt und 2h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des THF und nicht umgesetzten Chromhexacarbonyls im Vak. resultiert ein orangefarbener Feststoff. Dieser wird in 10ml Pentan suspendiert, anschließend abfiltriert und im Vak. getrocknet. Nach Kristallisation aus Toluol bei -35°C wird 15b als gelbes, feinkristallines Pulver erhalten.

Ausb.: 5.1g (59%), Schmp.: ab 114°C (Z)

$C_{30}H_{30}Cr_2N_2O_{10}P_2$ (744.5)

ber.	C	48.40	H	4.06	N	3.76	Cr	13.97	P 8.32
gef.		48.14		4.05		3.77		13.54	8.10

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (ges. in Toluol): ∂_P= 132.4ppm(S)

FD-MS (I_A: 5-10mA, QT: 150°C) : m/z = 744

μ-[1,2-Bis(diethylamino)-1,2-diphenyldiphosphan]-1-pentacarbonylchrom(0)-2-pentacarbonylwolfram(0) 15c

2g (3.6mmol) 15a werden mit der äquimolaren Menge $W(CO)_5THF$ in 100ml THF versetzt und 2.5h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird zur Trockene eingeengt und nicht umgesetztes $W(CO)_6$ durch Sublimation im Vak. bei 40°C entfernt. Der Rückstand wird in 10ml Pentan suspendiert, auf -35°C abgekühlt und filtriert. Der als gelbes Pulver anfallende Komplex 15c wird im Vak. getrocknet. Ausb.: 1.5g (46%), Schmp.: 118°C (Z)

$C_{30}H_{30}CrN_2O_{10}P_2W$ (876.4)

ber.	C	41.11	H	3.45	N	3.20	P	7.07	
gef.		40.65		3.40		3.21		7.41	

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[I] (ges. in Toluol): AB ∂_{P_A} = 129.0, ∂_{P_B} = 92.4ppm

J_{AB} = -226Hz

8. Verbrückte Diphosphankomplexe $(CO)_5CrR(X)P-P(X)RCr(CO)_5$ durch Reaktion koordinierter Liganden

8.1. μ-[1,2-Di(-)menthyldiphosphan]-bis[pentacarbonyl-chrom(0)] 10a

1.3g (1.8mmol) Diphosphenkomplex 5a in 50ml Diethylether werden bei 0°C mit einer gesättigten Lösung von $LiAlH_4$ in Ether solange titriert, bis die rote Farbe verschwunden ist. Die nunmehr gelbgefärbte Reaktionslösung wird im Scheidetrichter 3 mal mit je 20ml argongesättigtem Wasser ausgeschüttelt. Die etherische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und zur Trockene eingeengt. Der Rückstand, der noch durch geringe Mengen Edukt verunreinigt und daher rötlich-gelb gefärbt ist, wird mit Pentan gewaschen. Hellgelbes Kristallpulver,

Ausb.: 0.8g (59%), Schmp.: 167-170°C (Z)

$C_{30}H_{40}Cr_2O_{10}P_2$ (726.6) ber. Cr 14.31 P 8.53
gef. 14.35 8.59

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[1] (ges. in Benzol): AB ("meso") $\partial P_A = 3.1$, $\partial P_B = -23.5$ppm
$J_{AB} = -156$Hz

A_2 ("rac") $\partial P = -8.6$ppm

EI-MS (QT: 190°C, PT: 140°C): m/z = 726 (9%)

FD-MS (IA: 25mA, QT: 160°C) : m/z = 726

8.2. μ-(1,2-Diphenyldiphosphan)-bis[pentacarbonylchrom(0)] 10c

Eine Lösung von 0.2g (5.3mmol) $LiAlH_4$ in 50ml Diethylether wird bei 40°C zu 2.45g (3.2mmol) 7a in 110ml Benzol getropft. Während der Zugabe ist eine Trübung der Lösung sowie eine vorübergehende Rotfärbung zu beobachten. Nach einstündigem Rühren bei 40°C wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 20°C chromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel Pentan/Toluol (1:1, v:v), Säule 5 x 2.5cm). Die gelbe Fraktion wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand zur Reinigung in Pentan suspendiert.
Gelbes Kristallpulver, Ausb.: 1.4g (72%), Schmp.: 129°C (Z)

$C_{22}H_{12}Cr_2O_{10}P_2$ (602.3) ber. C 43.88 H 2.01 Cr 17.27 P 10.29
gef. 43.84 2.20 17.30 10.19

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[1] (ges. in Toluol): ∂p = 25.6 ppm (S, Isomer I)
∂p = 24.4 ppm (S, Isomer II)

EI-MS (QT: 190°C, PT: 130°C): m/z = 602 (15%)

8.3. μ-(1,2-Dibutyl-1,2-diphenyldiphosphan)-bis[pentacarbonylchrom(0)] 12

Eine Lösung von 0.3g (5.3mmol) BuLi in Hexan (Merck, 1.6m) wird tropfenweise zu einer Suspension von 2g (2.6mmol) 7a in 30ml Toluol bei -40°C gegeben. Anschließend wird noch 12h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt chromatographisch bei 20°C (Laufmittel Pentan/Toluol (1:1, v:v), Säule 3 x 2cm). Die gelbe Fraktion wird auf ein kleines Volumen eingeengt und mit 40ml Pentan versetzt. Die entstehende

Suspension wird 12h auf -30°C gekühlt und anschließend bei dieser Temperatur filtriert.

Hellgelbe Kristalle, Ausb.: 0.9g (45%), Schmp.: ca. 145°C (Z)

$C_{30}H_{28}Cr_2O_{10}P_2$ (714.5)	ber.	C	50.43	H	3.95	Cr	14.55	P	8.67
	gef.		50.25		3.99		14.35		8.52

$^{31}P\{^1H\}$-NMR[1] (in Toluol): ∂_P = 51.5 ppm (S, Isomer I)
∂_P = 50.8 ppm (S, Isomer II)

FD-MS (I_A: 10mA, QT: 150°C): m/z = 714

D Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und den Eigenschaften koordinierter Dibromphosphane und -diphosphane. Insbesondere wird ihre Dehalogenierung zu Komplexen beschrieben, die zum Teil im freien Zustand unbestandige Phosphorspezies als Liganden enthalten.

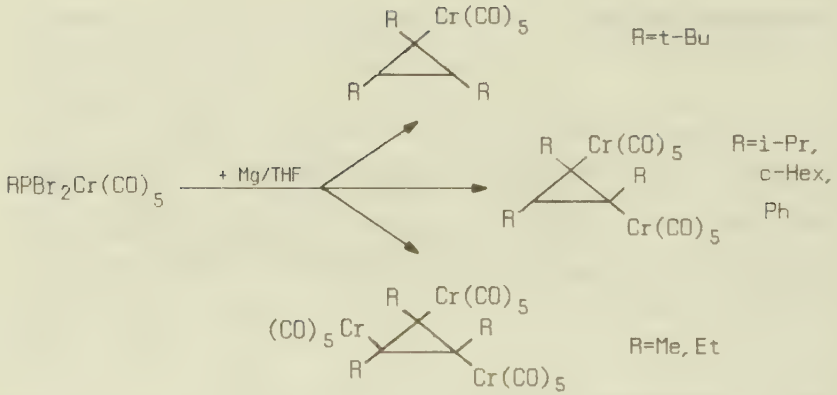
Die Dibromphosphankomplexe $RPBr_2M(CO)_5$ (M=Cr, W) konnten mit Magnesium in THF reduziert werden. Hierbei entstehen je nach den Reaktionsbedingungen und der Art des Substituenten R neue Komplexe, die koordiniertes Diphosphen RP=PR, Phosphiniden RP|, Cyclotriphosphane $(RP)_3$ oder lineares Tetraphosphan $Br(RP)_4Br$ enthalten. Diese Liganden sind zum großten Teil im freien Zustand sehr unbeständig bzw. nicht bekannt.

Die Ausgangsverbindungen $RPBr_2M(CO)_5$ wurden aus den Liganden nach der indirekten Strohmeier-Synthese gemäß

$$RPBr_2 + M(CO)_5THF \xrightarrow{-THF} RPBr_2M(CO)_5 \qquad M=Cr, W$$

dargestellt.

Bei ihrer Umsetzung mit Magnesium im Überschuß bilden sich je nach Raumbedarf von R ein-, zwei- oder dreikernige Cyclotriphosphan-komplexe $(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$, m=1, 2, 3:

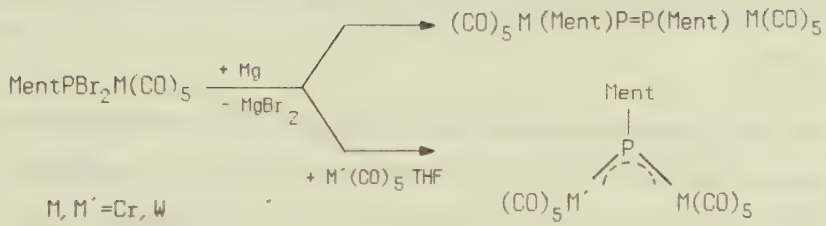


Bemerkenswert ist, daß die Dreiringkomplexe mit R= Me, Et und Ph im Gegensatz zu den freien Cyclotriphosphanliganden $(MeP)_3$, $(EtP)_3$ und $(PhP)_3$ durchaus beständig sind.

Aus den zweikernigen Komplexen mit R= i-Pr und c-Hex läßt sich mittels Bu_3P in THF jeweils eine $Cr(CO)_5$-Gruppe unter Bildung der einkernigen Komplexe $(RP)_3Cr(CO)_5$ abspalten.

Die Strukturen aller genannten Dreiringkomplexe werden auf der Grundlage ihrer $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren diskutiert.

Bei der vollstandigen Reduktion von $MentPBr_2M(CO)_5$ werden entweder Diphosphenkomplexe $(CO)_5M(Ment)P{=}P(Ment)M(CO)_5$ oder aber, insbesondere bei Durchfuhrung der Reduktion in Gegenwart von $M'(CO)_5THF$, Phosphinidenkomplexe $(CO)_5M(Ment)PM'(CO)_5$ gemäß



erhalten. Unkoordiniertes Di(-)menthyldiphosphen MentP=PMent und (-)Menthylphosphiniden MentP| sind unbekannt. Bei der Reduktion von freiem $MentPBr_2$ entsteht lediglich Cyclotetraphosphan $(MentP)_4$.

Die Molekülstrukturen der Komplexe $(CO)_5Cr(Ment)P=P(Ment)Cr(CO)_5$ und $(CO)_5Cr(Ment)PCr(CO)_5$ konnten durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden.

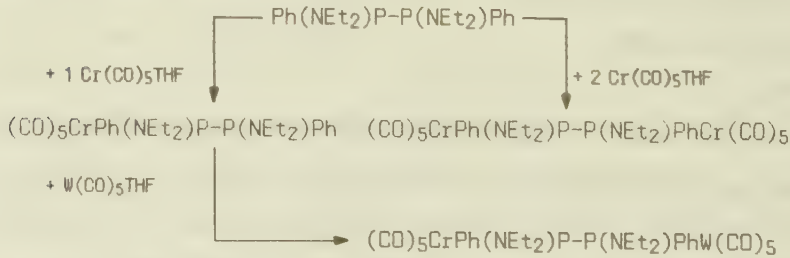
Mit $LiAlH_4$ reagiert $(CO)_5Cr(Ment)P=P(Ment)Cr(CO)_5$ zum Diphosphankomplex $(CO)_5CrMent(H)P-P(H)MentCr(CO)_5$. "Meso"- und "rac"-Form des letzteren zeigen infolge der Chiralität der (-)Menthylsubstituenten unterscheidbare Spinsysteme im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum.

Bei der partiellen Reduktion von $PhPBr_2Cr(CO)_5$ mit Magnesium erhält man den linear verbruckten Tetraphosphankomplex $(CO)_5CrBr(PhP)_4BrCr(CO)_5$. Während kettenförmige Oligophosphane im allgemeinen sehr leicht der Disproportionierung unterliegen,

ist das Tetraphosphan $Br(PhP)_4Br$ im koordinierten Zustand dagegen stabil.

Versuche, $(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}P(Br)PhCr(CO)_5$ 7a mit Metallen zum Diphosphenkomplex $(CO)_5Cr(Ph)P{=}P(Ph)Cr(CO)_5$ zu reduzieren, gelangen nicht. Dagegen laßt sich 7a mit $LiAlH_4$ glatt zum Diphosphankomplex $(CO)_5CrPh(H)P\text{-}P(H)PhCr(CO)_5$ dehalogenieren, in dem das unbeständige Diphosphan Ph(H)P-P(H)Ph stabilisiert ist. Mit BuLi reagiert 7a zu $(CO)_5CrPh(Bu)P\text{-}P(Bu)PhCr(CO)_5$.

Aus dem Diphosphan $Ph(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$ und $M(CO)_5THF$ lassen sich ein- und zweikernige Komplexe gemäß



darstellen.

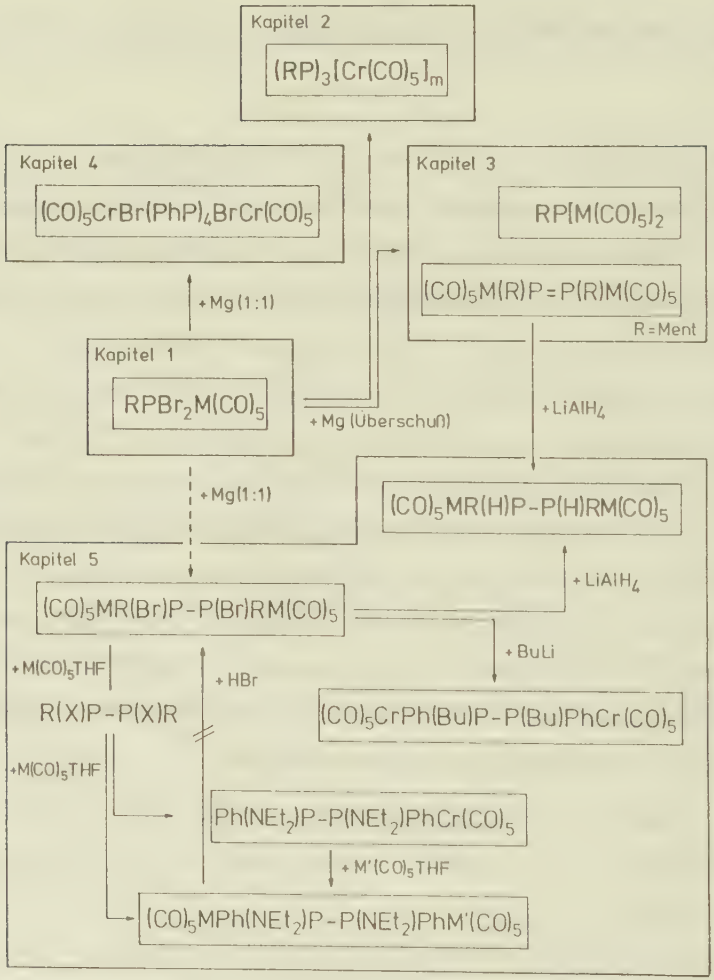
Versuche, aus den ein- und zweikernigen Chrom-Komplexen mittels Bromwasserstoff die entsprechenden Dibromdiphosphankomplexe herzustellen, gelangen nicht. Vielmehr beobachtete man in beiden Fällen eine Spaltung der P-P-Bindung, die im Falle der zweikernigen Verbindung zu $PhPBr_2Cr(CO)_5$ und $PhP(H)BrCr(CO)_5$

führt. Letzterer Komplex konnte jedoch nur in Lösung nachgewiesen werden.

In dieser Arbeit wird somit an neuen Beispielen gezeigt, daß im freien Zustand unbeständige Liganden, z.B. Cyclotriphosphane mit kleinen Substituenten R, Diphosphene oder Phosphinidene, durch Koordination an Metallcarbonylgruppen stabilisiert werden können.

Ursachen hierfür sind wohl einerseits die Fähigkeit des elektronenreichen Metall(0)-Koordinationszentrums zur Rückbindung in leere Ligandenorbitale - dies ist vermutlich besonders wichtig für die Stabilität von Phosphinidenkomplexen -, andererseits die Blockierung des freien Phosphor-Elektronenpaars, das infolge der Koordination als Ansatzpunkt für elektrophile Angriffe nicht mehr frei zur Verfügung steht. Überdies stellt der Metallcarbonylrest wegen seines hohen Raumbedarfs eine wirksame sterische Abschirmung des Phosphoratoms dar.

Abschließend sei der Inhalt dieser Arbeit in einer Übersicht dargestellt:


Kapitel 2
$(RP)_3[Cr(CO)_5]_m$
Kapitel 4
$(CO)_5CrBr(PhP)_4BrCr(CO)_5$
Kapitel 3
$RP[M(CO)_5]_2$
$(CO)_5M(R)P=P(R)M(CO)_5$
R=Ment
+Mg (1:1)
Kapitel 1
$RPBr_2M(CO)_5$
+Mg (Überschuß)
+LiAlH$_4$
+Mg(1:1)
$(CO)_5MR(H)P-P(H)RM(CO)_5$
Kapitel 5
+LiAlH$_4$
$(CO)_5MR(Br)P-P(Br)RM(CO)_5$
+BuLi
+M(CO)$_5$THF
+HBr
R(X)P-P(X)R
$(CO)_5CrPh(Bu)P-P(Bu)PhCr(CO)_5$
+M(CO)$_5$THF
$Ph(NEt_2)P-P(NEt_2)PhCr(CO)_5$
+M'(CO)$_5$THF
$(CO)_5MPh(NEt_2)P-P(NEt_2)PhM'(CO)_5$

E Literaturverzeichnis

1) W. Kuchen und W. Grünewald, Angew. Chem. 75, 576 (1963)

2) W. A. Henderson Jr., M. Epstein und F. S. Seichter, J. Am. Chem. Soc. 85, 2462 (1963)

3) W. Kuchen und W. Grünewald, Chem. Ber. 98, 480 (1965)

4) L. Maier, Helv. Chim. Acta 49, 1119 (1966)

5) M. Baudler und C. Gruner, Z. Naturforsch. 31b, 1311 (1976)

6) A. Hinke, Dissertation, Universität Düsseldorf 1981 und dort zitierte Literatur

7) M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel und J. Hahn, Z. Anorg. Allgem. Chem. 498, 57 (1983)

8) A. Hinke, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1978

9) M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981)

10) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakulski und C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 105, 1655 (1983)

11) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 104, 5820 (1982)

12) C. N. Smit, Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 24, 2031 (1983)

13) H. Schmidt, C. Wirkner und K. Issleib, Z. Chem. 23, 67 (1983)

14) C. Couret, J. Escudié und J. Satgé, Tetrahedron Lett. 23, 4941 (1982)

15) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und J. Satgé Phosphorus and Sulphur 17, 221 (1983)

16) H. Köhler und A. Michaelis, Chem. Ber. 10, 807 (1877)

17) Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Act. 78, 616 (1952)

18) W. Kuchen und H. Buchwald, Angew. Chem. 68, 791 (1956)

19) W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2296 (1958)

20) J.J. Daly und L. Maier, Nature 203, 1167 (1964)

21) J.J. Daly, J. Chem. Soc. 1964, 6147

22) J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, Harper & Row, London 1976

23) D.E.C. Corbridge, Phosphorus, Elsevier Scientific Pupl. Com., Amsterdam 1980

24) A.H. Cowley, Chem. Rev. 65, 617 (1965)

25) L. Maier in: G.M. Kosolapoff / L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol.1, Wiley Interscience, New York 1972

26) I.F. Lutsenko und M.V. Proskurnina, Usp. Khim. 47, 1648

27) J.E. Huheey, J. Chem. Educ. 40, 153 (1963)

28) W. Grünewald, Dissertation, TH Aachen 1964

29) F.A. Hart und F.G. Mann, J. Chem. Soc. 1957, 3939

30) W. Kuchen und H.G. Beckers, Angew. Chem. 71, 163 (1959)

31) H.G. Beckers, Dissertation, TH Aachen 1961

32) H. Niebergall und B. Langenfeld, Ger. 1,083,262 (1960); U.S. 2,959,621 (1960); C.A. 55,7289h (1961)

33) A.Y. Garner, U.S. 3,271,460 (1966); C.A. 65, 15427j (1966)

34) M. Fild, I. Hollenberg und O. Glemser, Naturwissenschaften 54, 89 (1967)

35) H.P.Fritz und T. Schöttle, J. Organomet. Chem. 265, 175 (1984)

36) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, Chem. Ber. 118, 574 (1985)

37) G. Mohr, Dissertation, TU München 1978

38) A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter, Angew. Chem. 93, 1112 (1981)

39) K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, J. Organomet. Chem. 238, 113 (1982)

40) J. Kutter, Dissertation, Uni. Düsseldorf 1981

41) A. Hinke und W. Kuchen, Z. Naturforsch. 37b, 1543 (1982)

42) A.-M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, J. Organomet. Chem. 258, 307 (1983)

43) A.-M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, vorgetragen auf der Intern. Conf. on Phosphorus Chem., Nizza 1983; Phosphorus and Sulphur 18, 463 (1983)

44) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, Angew. Chem. 87, 714 (1975)

45) A.-M. Bohne, Diplomarbeit, Uni. Düsseldorf 1981

46) A. Hinke und W. Kuchen, Chem. Ber. 116, 3003 (1983)

47) G. Huttner und H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975)

48) G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975)

49) H.-G. Schmid, Dissertation, TU München 1976

50) J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, Angew. Chem. 90, 912 (1978)

51) J. von Seyerl und G. Huttner,
Angew. Chem. 91, 244 (1979)

52) J. von Seyerl, Dissertation, TU München 1979

53) J. von Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner,
Chem. Ber. 114, 727 (1981)

54) J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr,
A. Frank, M. Marsili und G. Huttner,
Chem. Ber. 114, 1392 (1981)

55) J. von Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner,
Chem. Ber. 114, 1407 (1981)

56) G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl und L. Zsolnai
Chem. Ber. 115, 2035 (1982)

57) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner,
J. Organomet. Chem. 235, 43 (1982)

58) W.A. Hermann, B. Koumbouris, T. Zahn und M.L. Ziegler,
Angew. Chem. 96, 802 (1984)

59) K.M. Flynn, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power,
J. Am. Chem. Soc. 105, 7460 (1983)

60) J. von Seyerl und G. Huttner,
Angew. Chem. 90, 911 (1978)

61) J. von Seyerl, L. Wohlfahrt und G. Huttner,
Chem. Ber. 113, 2868 (1980)

62) U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner,
J. Organomet. Chem. 260, 281 (1984)

63) W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964)

64) H.-D. Müller, Dissertation, TU München 1976

65) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai,
J. Organomet. Chem., 263, C33 (1984)

66) M.R. Duttera, V.W. Day und T.J. Marks,
J. Am. Chem. Soc. 106, 2907 (1984)

67) K.S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 70, 2140 (1948)

68) R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72, 4493 (1950)

69) R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 77, 884 (1955)

70) L.N. Gusel´nikow und N.S. Nametkin,
Chem. Rev. 79, 529 (1979)

71) J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner,
Angew. Chem. 95, 1018 (1983);
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1477

72) M. Baudler, Angew. Chem. 94, 520 (1982)

73) M. Baudler, J. Hahn und E. Clef,
Z. Naturforsch. 39b, 438 (1984)

74) M. Baudler und J. Hellmann,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 480, 129 (1981)

75) W. Mahler und A.B. Burg,
J. Am. Chem. Soc. 80, 6161 (1958)

76) C.A. McAuliffe (Ed.), Transition Metal Complexes of
Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands,
MacMillan Press Ltd., London 1973

77) C.A. McAuliffe und W. Levason, Phosphine, Arsine und
Stibine Complexes of the Transition Elements,
Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam 1979

78) G. Booth in: G.M. Kosolapoff / L. Maier,
Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1,
Wiley Interscience, New York 1972

79) K. Issleib, Pure Appl. Chem. 44, 237 (1975)

80) L. Malatesta und S. Cenini, Zerovalent Compounds of Metals, Academic Press, London 1974

81) T.A. Manuel, Adv. Organomet. Chem. 3, 181 (1965)

82) G. Booth, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 1 (1964)

83) R. Mason und D.W. Meek, Angew. Chem. 90, 195 (1978)

84) W. Levason und C.A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 173 (1972)

85) H. Schäfer, Der Strem Chemiker 4, 14 (1976)

86) O. Stelzer, Topics in Phosphorus Chemistry 9, 1 (1977)

87) H. Meinert, H. Vogt, B. Pahnke und G. Schulenburg, Z. Chem. 20, 110 (1980)

88) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. 102, 3608 (1969)

89) L.S. Meriwether und J.R. Leto, J. Am. Chem. Soc. 83, 3192 (1961)

90) S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967)

91) R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem. 9, 2030 (1970)

92) J.F. Nixon und A. Pidcock, Mooney Ed. Ann. Rev. NMR-Spectr. 2, 345 (1969)

93) M.F. Guns, E.G. Claeys und G.P. van der Kelen, J. Mol. Struct. 54, 102 (1979)

94) E. Vincent, L. Verdonck und G.P. van der Kelen, Spectrochim. Acta 36A, 699 (1980)

95) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2956 (1970)

96) C.A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977)

97) S.O. Grim, W. Mc Farlane und E.F. Davidoff,
J. Org. Chem. 32, 781 (1967)

98) E. Vincent, L. Verdonck und G.P. van der Kelen,
J. Mol. Struct. 65, 239 (1980)

99) L. Knauß, Dissertation, TU München 1971

100) P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press,
London – New York – San Francisco 1975

101) L.M. Haines, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12, 53 (1969)

102) J. Grobe und Duc le Van,
Z. Naturforsch. 34b, 1653 (1979)

103) A.L. Rheingold, Homoatomic Rings, Chains and
Macromolecules of Main-Group-Elements,
Elsevier 1977 und dort zit. Literatur

104) H.G. Ang und J.S. Shannon, Chem. Comm. 1965, 10

105) H.G. Ang und B.O. West, Aust. J. Chem. 20, 1133 (1967)

106) C.S. Cundy, M. Green, F.G.A. Stone und A. Taunton-Rigby,
J. Chem. Soc. (A) 1968, 1776

107) A.H. Cowley und R.P. Pinnell,
Inorg. Chem. 5, 1459 (1966)

108) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz,
Angew. Chem. 87, 597 (1975)

109) M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn,
Z. Naturforsch. 37b, 1529 (1982)

110) K.-F. Tebbe und M. Fehér, Z. Naturforsch. 39b, 37 (1984)

111) K. Issleib und M. Keil,
Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 10 (1964)

112) M.A. Bush und P. Woodward, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1221

113) P.S. Elmes, B.M. Gatehouse aund B.O. West,
J. Organomet. Chem. 82, 235 (1974)

114) A.B. Burg und W. Mahler,
J. Am. Chem. Soc. 80, 2334 (1958)

115) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg,
Z. Naturforsch. 31b, 1305 (1976)

116) M. Baudler und J. Hellmann,
Z. Naturforsch. 36b, 266 (1981)

117) J. Hahn und M. Baudler, Z. Naturforsch. 37b, 797 (1982)

118) M. Baudler, W. Driehsen und S. Klautke,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 459, 48 (1979)

119) M. Baudler, C. Pinner, C. Gruner, J. Hellmann,
M. Schwamborn und B. Kloth,
Z. Naturforsch. 32b, 1244 (1977)

120) R.A. Wolcott und J.L. Mills,
Inorg. Chim. Acta 30, L331 (1978)

121) A.H. Cowley, T.A. Furtsch und D.S. Dierdorf,
Chem. Comm. 1970, 523

122) H. Quast, Nachr. Chem. Techn. Lab. 27, 120 (1979)

123) M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980)

124) M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt und H. Strabel,
Naturwissenschaften 52, 345 (1965)

125) M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und
J. Dobbers, Naturwissenschaften 53, 106 (1966)

126) M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch,
Z. Anorg. Allg. Chem. 432, 67 (1977)

127) J. Fenske, Diplomarbeit, Uni. Düsseldorf 1985

128) M. Baudler und F. Saykowski,
Z. Anorg. Allg. Chem. 486, 39 (1982)

129) E.G. Finer und R.K. Harris,
Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 6, 61 (1971)

130) W. Strohmeier und F.-J. Müller,
Chem. Ber. 100, 2821 (1967)

131) F.T. Delbeke und G.P. van der Kelen,
J. Organomet. Chem. 64, 239 (1974)

132) M.F. Guns, E.G. Claeys und G.P. van der Kelen,
J. Mol. Struct. 53, 45 (1979)

133) M.F. Guns, E.G. Claeys und G.P. van der Kelen,
J. Mol. Struct. 65, 3 (1980)

134) W.D. Horrocks, jr. und R. Craig Taylor,
Inorg. Chem. 2, 723 (1963)

135) G.R. van Hecke und W.D. Horrocks, jr.,
Inorg. Chem. 5, 1960 (1966)

136) J. Apel und J. Grobe,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 453, 53 (1979)

137) B.F.G. Johnson, J. Lewis und J.M. Wilson,
J. Chem. Soc. (A) 1967, 1445

138) S.T. Bond und N.V. Duffy,
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3241 (1973)

139) P. Jutzi,
Angew. Chem. 87, 269 (1975) und dort zit. Literatur

140) P. Jutzi, Chemie in unserer Zeit 15, 149 (1981)

141) J.C. Green, M.L.H. Green und G.E. Morris,
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 212

142) P.S. Elmes, M.L. Scudder und B.O. West,
J. Organomet. Chem. 122, 281 (1976)

143) H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b, 1358 (1979)

144) B. Deppisch und H. Schäfer,
Z. Kristallogr. 149, 119 (1979)

145) J. Chatt, P.M. Hitchcock, A. Pidcock, C.P. Warrens und
K.R. Dixon, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1982, 932

146) H. Schäfer und D. Binder, Chemie-Dozenten-Tagung 1983

147) J. Chatt, P.B. Hitchcock, A. Pidcock, C.P. Warrens und
K.R. Dixon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 2237

148) D. Fenske und K. Merzweiler, Angew. Chem. 96, 600 (1984)

149) L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim 1964

150) L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und J.A. Ibers,
Disc. Faraday Soc. 47, 84 (1969)

151) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, S.K. Mehrotra, N.C. Norman und
M. Pakulski, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 528

152) J. Jaud, C. Couret und J. Escudié,
J. Organomet. Chem. 249, C25 (1983)

153) V.D. Romanenko, E.O. Klebanskii, V.F. Shul'gin und
L.N. Markovskii, Zh. Obshch. Khim. 54, 465 (1984)

154) E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl und W. Schoeller,
Angew. Chem. 95, 495 (1983);
Angew. Chem. Suppl. 1983, 639

155) M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto,
J. Am. Chem. Soc. 105, 2495 (1983)

156) S. Masamune und Y. Hanzawa,
J. Am. Chem. Soc. 104, 6136 (1982)

157) R. West, M.J. Fink, J. Michl, Science 214, 1343 (1981)

158) M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller, R. West und
J. Michl, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 1010

159) C. Couret, J. Escudié, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, Tetrahedron Lett. 24, 2769 (1983)

160) A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 105, 5506 (1983)

161) M. Yoshifuji, K. Ando, K. Toyota, I. Shima und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 419

162) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, Tetrahedron Lett. 24, 3625 (1983)

163) M. Veith und V. Huch, Tetrahedron Lett. 24, 4219 (1983)

164) E. Niecke und R. Rüger, Angew. Chem. 95, 154 (1983)

165) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, N.C. Norman und M. Pakulski sowie J.L. Atwood und W.E. Hunter, J. Am. Chem. Soc. 105, 4845 (1983)

166) G. Huttner und H.-D. Müller, Angew. Chem. 87, 596 (1975)

167) A.H. Cowley und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 106, 1491 (1984)

168) M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto, Chem. Lett. 1984, 115

169) M. Yoshifuji, I. Shima, K. Shibayama und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 25, 411 (1984)

170) B. Cetinkaya, A. Hudson, M.F. Lappert und H. Goldwhite, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1982, 609

171) E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek und W.W. Schoeller, Phosphorus and Sulphur 18, 35 (1983)

172) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski, F. Ando und T.C. Wright, Organomet. 3, 1044(1984)

173) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, S.K. Mehrotra, N.C. Norman, M. Pakulski und C.A. Stewart, Phosph. and Sulphur 18, 3 (1983)

174) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski, F. Ando und T.C. Wright, J. Am. Chem. Soc. 105, 7751 (1983)

175) M. Yoshifuji und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 24, 4855 (1983)

176) M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima und N. Inamoto, Phosphorus and Sulphur 18, 11 (1983)

177) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto und T. Watanabe, Chem. Lett. 1983, 585

178) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 862

179) M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, Angew. Chem. 95, 416 (1983)

180) M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto, Heterocycles 22, 681 (1984)

181) M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto, Chem. Lett. 1984, 603

182) J.I.G. Cadogan, A.H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulski und S. Yaslak, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 1408

183) A.H. Cowley und M. Pakulski, Tetrahedron Lett. 25, 2125 (1984)

184) A.H. Cowley, N.C. Norman und M. Pakulski, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1984, 1054

185) J. Borm, G. Huttner, O. Orama und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 282, 53 (1985)

186) Die Kristallstrukturbestimmungen wurden von Herrn Dr. W. Hönle im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt. Ihm und seinen Mitarbeitern

möchte ich an dieser Stelle herzlich danken. Anfragen bzgl. des Datenmaterials zur Strukturanalyse an: Dr. W. Hönle, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 7000 Stuttgart 80

187) K.M. Flynn, H. Hope, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power, J. Am. Chem. Soc. 105, 7750 (1983)

188) K.M. Flynn, M.M. Olmstead und P.P. Power, J. Am. Chem. Soc. 105, 2085 (1983)

189) A.L. Rheingold, M.J. Foley und P.J. Sullivan Organomet. 1982, 1429

190) M.M. Olmstead und P.P. Power, J. Am. Chem. Soc. 106, 1495 (1984)

191) A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski und B.R. Whittlesey, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 881

192) A.H. Cowley, Polyhedron 3, 389 (1984)

193) A.H. Cowley, L.E. Kilduff, L.G. Lasch, S.K. Mehrotra, N.C. Norman, M. Pakulski, B.R. Whittlesey, J.L. Atwood und W.E. Hunter, Inorg. Chem. 23, 2582 (1984)

194) J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press New York and London 1972

195) U. Schmidt, Angew. Chem. 87, 535 (1975)

196) U. Schmidt, I. Boie, Ch. Osterroht, R. Schröer und H.F. Grützmacher, Chem. Ber. 1381 (1968)

197) U. Schmidt und Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965)

198) H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem. 95, 1016 (1983); Angew. Chem. Suppl. 1983, 1451

199) M. Fuchs, Dissertation, Uni. Düsseldorf 1985

200) J. Chatt, G.J. Leigh, D.M.P. Mingos, E.W. Randall und D. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1968, 419

201) W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius und W. Kuchen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 231 (1985)

202) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968

203) M. Baudler, D. Koch und B. Carlsohn, Chem. Ber. 111, 1217 (1978)

204) M. Baudler und G. Reuschenbach, Phosph. and Sulphur 9, 81 (1980)

205) M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch und B. Carlsohn, Chem. Ber. 113, 1264 (1980)

206) M. Baudler, G. Reuschenbach und J. Hahn, Z. Anorg. Allgem. Chem. 482, 27 (1981)

207) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann und J. Hahn, Z. Anorg. Allgem. Chem. 499, 89 (1983)

208) M. Baudler, C. Gruner, H. Tschäbunin und J. Hahn, Chem. Ber. 115, 1739 (1982)

209) M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenberg, Z. Naturforsch. 31b, 558 (1976) und dort zit. Lit.

210) M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch und P.K. Medda, Chem. Ber. 111, 1210 (1978)

211) M. Baudler und J. Hellmann, Z. Anorg. Allgem. Chem. 509, 53 (1984)

212) M. Baudler, G. Reuschenbach und J. Hahn, Chem. Ber. 116, 847 (1983)

213) M. Baudler, J. Hellmann und G. Reuschenbach, Z. Anorg. Allgem. Chem. 509, 38 (1984)

214) M. Baudler, J. Hellmann und J. Hahn,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 489, 11 (1982)

215) E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer,
Angew. Chem. 75, 814 (1963)

216) M. Baacke, S. Morton, G. Johannsen, N. Weferling und
O. Stelzer, Chem. Ber. 113, 1328 (1980)

217) C. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. 73, 137 (1974)

218) G. Huttner, H.-D. Müller, V. Bejenke und O. Orama,
Z. Naturforsch. 31b, 1166 (1976)

219) R.D. Rieke und S.E. Bales,
J. Am. Chem. Soc. 96, 1776 (1974)

220) R.D. Rieke und P.M. Hudnall,
J. Am. Chem. Soc. 94, 7178 (1972)

221) R.D. Rieke und S.E. Bales,
J. Chem. Soc. Chem., Comm. 1973, 879

222) N.D. Scott, J.F. Walker und V.L. Hansley,
J. Am. Chem. Soc. 58, 2442 (1936)

223) J.L. Dye, C.W. Andrews und S.E. Mathews,
J. Phys. Chem. 79, 3065 (1975)

224) B. Carlsohn, Dissertation, Universität Köln 1976

225) J.-P. Albrand und J.-B. Robert,
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1976, 876

226) G. Huttner, P. Friedrich, H. Willenberg und
H.-D. Müller, Angew. Chem. 89, 268 (1977)

227) H. Willenberg, Dissertation, TU München 1977

228) G. Tossing, Dissertation, Uni. Düsseldorf 1983

229) D.W. Vidrine und H.J. Nicholas,
J. Chromatogr. 89, 93 (1974)

230) B. Wurzschmitt und W. Zimmermann,
Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 (1950)

231) T.R. Crompton, Chemical Analysis of Organometallic
Compounds, Vol. 4, Academic Press, London 1975

232) E. Schulek und A. Dozsa, Z. Anal. Chem. 86, 81 (1931)

233) S. Halberstadt, Z. Anal. Chem. 92, 86 (1933)

234) F. Ehrenberger und S. Gorbach, Methoden der organischen
Elementar- und Spurenanalyse,
Verlag Chemie Weinheim 1973

235) M. Fild, O. Stelzer un R. Schmutzler, Inorg. Synth.
Coll. Vol. 14, 4 (1973)

236) M.S. Kharasch, E.V. Jensen und S. Weinhouse,
J. Org. Chem. 14, 429 (1949)

237) A. Hinke und W. Kuchen,
Phosph. and Sulphur 15, 93 (1983)

238) W. Seidel und K. Issleib,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 325, 113 (1963)

239) H. Günther, Angew. Chem. 84, 907 (1972)

F Anhang

1. IR-Daten

1b (kap.): $\tilde{\nu}$ = 2980w, 2935w, 2890w, 2875w, 2080vs, 2070vs, 2000-1930vs, 1450w, 1403w, 1390w, 1380w, 1037m, 1025w, 1003w, 750m, 732m, 660s, 655sh, 645s, 640s, 530w, 460sh, 450s, 417m, 397m, 380s cm^{-1}.

1c (kap.): $\tilde{\nu}$ = 2985m, 2970m, 2935m, 2900w, 2875m, 2820w, 2720w, 2650w, 2540w, 2520w, 2410w, 2340w, 2080sh, 2070vs, 2020-1920vs, 1490w, 1460s, 1455sh, 1388s, 1368s, 1282w, 1278w, 1260w, 1232s, 1182w, 1153m, 1080m, 1038s, 1025s, 980sh, 930m, 905w, 872m, 830w, 720vs, 710-680vs, 535m, 483sh, 460vs, 440vs, 410s, 398s, 388s cm^{-1}.

1d (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2985m, 2970m, 2940sh, 2935m, 2900m, 2870m, 2720vw, 2650vw, 2620vw, 2520vw, 2450vw, 2420vw, 2340vw, 2080sh, 2070vs, 2020-1880vs, 1470m, 1457s, 1395m, 1372s, 1260w, 1200sh, 1180m, 1160m, 1050w, 1022m, 1002m, 938w, 900w, 840w, 792w, 670-630vs, 582m, 548m, 468vs, 450vs, 420m, 405sh, 380sh, 370s cm^{-1}.

1e (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2935s, 2900sh, 2860m, 2080sh, 2070vs, 2010-1920vs, 1460w, 1450m, 1445sh, 1358w, 1340m, 1335sh, 1322sh, 1298w, 1290w, 1265m, 1192w, 1173m, 1110w, 1078w, 1055w, 1040w, 1010w, 995m, 914w, 890sh, 880w, 847m, 810w, 740w, 720w, 660vs, 650-630vs, 538w, 510w, 462s, 440s, 422m, 408m, 382s, 365m, 310w cm^{-1}.

1f (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960s, 2940sh, 2920s, 2870m, 2850sh, 2075vs, 2010sh, 2000-1900vs, 1460sh, 1450m, 1442sh, 1390m, 1370m, 1355m, 1340m, 1308m, 1292m, 1270w, 1240w, 1232sh, 1180m, 1140w, 1115w, 1085m, 1050w, 1030w, 1110w, 985w, 930w, 908m, 870vw, 850m, 808w, 770w, 730m, 663vs, 658vs, 650-630vs, 538m, 490w, 453s, 435m, 425sh, 390m, 370s, 353s, 340m cm^{-1}.

1h (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960m, 2920m, 2910sh, 2865m, 2845m, 2080s, 2010sh, 2000-1900vs, 1450m, 1390w, 1365m, 1353w, 1342w, 1308w, 1270vw, 1240w, 1230w, 1180w, 1140w, 1110w, 1088w, 1050w, 1030w, 985w, 930w, 910w, 870vw, 850w, 808w, 772w, 732w, 587s, 565s, 515w, 498w, 480w, 460m, 440sh, 422m, 402sh, 390sh, 380sh, 375s, 342s cm^{-1}.

2a (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960w, 2920sh, 2060s, 1990sh, 1968s, 1955-1915vs, 1412w, 1295w, 1278w, 1260m, 885m, 877m, 867m, 795vw, 707w, 665sh, 660s, 645sh, 640s, 580sh, 558sh, 532w, 458m, 420w, 415sh, 395w cm^{-1}.

2b (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980w, 2960w, 2930w, 2080m, 2060vs, 2020m, 1980-1920vs, 1460sh, 1452w, 1412w, 1395sh, 1385w, 1015w, 1003sh, 990sh, 982w, 750w, 735w, 700vw, 665sh, 660m, 640s, 550vw, 460w, 452w, 435sh, 425w, 400w cm^{-1}.

2c (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980w, 2930w, 2910vw, 2870w, 2060s, 1980sh, 1970-1900vs, 1460sh, 1442w, 1388w, 1370w, 1238w, 1212w, 1152sh, 1145w, 1038sh, 1028m, 928w, 875sh, 870w, 668s, 662sh, 642s, 620w, 562w, 550w, 540sh, 472w, 455m cm^{-1}.

2e (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2990w, 2980sh, 2955m, 2945sh, 2930sh, 2915sh, 2890m, 2860m, 2060s, 1985sh, 1978s, 1970s, 1960-1910vs, 1465m, 1452m, 1440sh, 1390w, 1365sh, 1360m, 1190w, 1160m, 930w, 667sh, 662s, 658s, 560w, 528w, 465m, 452m, 420w, 400w, 378vw, 362vw, 335vw cm^{-1}.

2f (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940s, 2900sh, 2860m, 2070s, 2060vs, 1990s, 1970-1900vs, 1460w, 1450m, 1352w, 1345w, 1342w, 1333w, 1325w, 1295w, 1195w, 1175w, 1105w, 1092vw, 1070vw, 1040vw, 1022w, 995m, 910w, 888w, 845w, 810vw, 735w, 727w, 668sh, 663s, 648vs, 555w, 538vw, 510vw, 460m, 430sh, 408vw, 375vw, 368vw, 340w cm^{-1}.

2g (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2930s, 2920s, 2850s, 2060vs, 2050sh, 1982s, 1960-1890vs, 1462sh, 1458m, 1447s, 1350w, 1338m, 1325w, 1295w, 1292sh, 1265sh, 1198w, 1182w, 1175m, 1170sh, 1107w, 1070w, 1045w, 1022w, 997sh, 992m, 932vw, 912w, 885m, 880sh, 845m, 732w, 725w, 668vs, 650sh, 645vs, 558w, 545w, 510w, 465m, 452sh, 435sh, 372w, 362w cm^{-1}.

2h (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960vw, 2080s, 2065s, 2005s, 1990sh, 1978s, 1960-1920vs, 1480vw, 1435w, 1305w, 1188vw, 1180vw, 1158vw, 1080w, 1068vw, 1022w, 1015sh, 998w, 968vw, 745sh, 740m, 688w, 662m, 648s, 640s, 548sh, 538w, 497w, 460w, 410vw, 370vw cm^{-1}.

5a (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960m, 2920m, 2870m, 2850sh, 2070sh, 2050vs, 2000-1900vs, 1465sh, 1452m, 1445m, 1388m, 1380m, 1370m, 1343m, 1300w, 1243w, 1188w, 1170sh, 1115w, 1080m, 1048m, 1032w, 1010vw, 990w, 972vw, 952vw, 930w, 920sh, 908w, 850w, 820vw, 777vw, 730w, 665sh, 658s, 640vs, 590vw, 550m, 535w, 512vw, 453s, 430w, 410w, 385vw, 362vw cm^{-1}.

5b (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960s, 2950sh, 2930s, 2875s, 2860sh, 2380w, 2080sh, 2070sh, 2060vs, 2000-1900vs, 1465m, 1455sh, 1451m, 1445m, 1385m, 1380m, 1368m, 1360m, 1342m, 1300vw, 1293vw, 1242w, 1188w, 1170w, 1140vw, 1115w, 1082w, 1068sh, 1048w, 1035sh, 998w, 990w, 970w, 963vw, 950w, 930m, 922sh, 908m, 850m, 778vw, 732m, 595s, 572s, 530w, 480vw, 452sh, 440m, 430m, 420vw, 407m, 375s, 345w, 290sh, 282w cm^{-1}.

6a (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955m, 2930m, 2875m, 2840m, 2740w, 2080s, 2070sh, 2060sh, 2040vs, 2020vs, 2000-1900vs, 1465vw, 1460sh, 1450m, 1390m, 1380m, 1370m, 1358vw, 1333w, 1302vw, 1270vw, 1243vw, 1190vw, 1172vw, 1140vw, 1120vw, 1110vw, 1080vw, 1065vw, 1043vw, 1030vw, 982w, 930vw, 900w, 850w, 800vw, 778vw, 770vw, 745sh, 738sh, 730w, 670sh, 660sh, 650sh, 630vs, 590sh, 540w, 530sh, 510vw, 500vw, 480sh, 470m, 460sh, 420m, 510w, 375m, 355m, 340w cm^{-1}

7d (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2080m, 2067s, 1980-1940vs, 1435w, 1080w, 1015w, 805w, 740w, 690vw, 590m, 570m, 485w, 410w, 398w, 373m cm^{-1}.

8 (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075vw, 3050vw, 3015vw, 3000vw, 2980vw, 2070vs, 2000-1900vs, 1667vw, 1660vw, 1582w, 1570w, 1478m, 1470sh, 1435s, 1430sh, 1332w, 1303w, 1190w, 1160w, 1080m, 1025w, 1000m, 920vw, 910vw, 760w, 733s, 688s, 653vs, 640vs, 540w, 530w, 500m, 462s, 407sh, 400m, 388m cm^{-1}.

10a (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960m, 2915m, 2890m, 2870m, 2850sh, 2430w, 2070s, 2060s, 1985s, 1972-1900vs, 1455m, 1390m, 1380sh, 1370m, 1365sh, 1345w, 1300w, 1192w, 1175sh, 1142w, 1118sh, 1050vw, 1038w, 1021vw, 990w, 930w, 875w, 865sh,

852w, 840w, 810m, 800w, 790w, 742m, 722w, 670s, 660s, 645vs, 546w, 460m, 375w cm^{-1}.

10c (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075w, 3015vw, 2960w, 2340w, 2060vs, 2000-1900vs, 1650m, 1635m, 1615m, 1580m, 1570m, 1480m, 1470sh, 1438s, 1330w, 1305w, 1282w, 998w, 910w, 900w, 882w, 870m, 832vw, 770w, 740s, 735sh, 690m, 660-630vs, 545w, 538w, 470s, 460s, 395w, 305w cm^{-1}.

12 (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960s, 2935s, 2895sh, 2870m, 2860sh, 2360w, 2065vs, 2000-1850vs, 1570m, 1483m, 1457m, 1434s, 1411m, 1388m, 1341m, 1307w, 1260m, 1208m, 1180m, 1108m, 1080s, 998m, 961m, 938m, 898m, 860w, 800m, 765m, 745m, 738s, 720m, 700m, 687m, 612w, 595s, 575vs, 485m, 475m, 447m, 411m, 380s, 315m cm^{-1}.

15a (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075m, 3050m, 2970m, 2940m, 2862m, 2055s, 1970sh, 1950-1900vs, 1582m, 1478m, 1465m, 1450m, 1432m, 1375m, 1360sh, 1328w, 1308w, 1288w, 1192m, 1165m, 1155sh, 1052m, 1018s, 995m, 930m, 920m, 910m, 740s, 698s, 668s, 650vs, 548m, 510m, 500sh, 468m, 455m, 415w, 380w cm^{-1}.

15b (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3085vw, 3060w, 2995w, 2980sh, 2975w, 2935w, 2868w, 2030sh, 2025vw, 1985vw, 1940-1890vs, 1475sh, 1460m, 1432m, 1380m, 1365m, 1328w, 1307w, 1290w, 1192m, 1165m, 1082m, 1050m, 1018m, 1000m, 935m, 912m, 840w, 795m, 746m, 738m, 710w, 698m, 678w, 662s, 642s, 615sh, 550m, 535sh, 520w, 490m, 462m, 420w, 352vw, 337w cm^{-1}.

15c (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2990vw, 2960w, 2930vw, 2860vw, 2070sh, 2060m, 1988m, 1980sh, 1955sh, 1925-1910s, 1480w, 1465w, 1432w, 1380w, 1360w, 1322w, 1290vw, 1180w, 1162w, 1083w, 1020m, 930vw, 912vw, 738m, 705vw, 695w, 690sh, 668m, 648m, 578m, 559w, 492w, 455w, 440vw, 422vw, 400vw, 378m cm^{-1}.

2. Übersicht über die benutzten Abkürzungen

Me	CH_3
Et	CH_2CH_3
i-Pr	$CH(CH_3)_2$
Bu	$CH_2CH_2CH_2CH_3$
s-Bu	$CH_2CH(CH_3)_2$
t-Bu	$C(CH_3)_3$

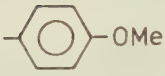
c-Hex

Ment

(-)Menthyl

Ph

Cp

An 

3. Numerierung der Verbindungen

1 $RPBr_2M(CO)_5$

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
M	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	W	W
R	Me	Et	i-Pr	t-Bu	c-Hex	Ment	Ph	Ment	Ph

2 $(RP)_3[M(CO)_5]_m$

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
M	Cr	Cr	Cr		Cr	Cr		Cr		Cr	W	W
R	Me	Et	i-Pr		t-Bu	c-Hex		Ph		Ment		i-Pr
m	3	3	2	1	1	2	1	2	1	1	1	1

3 $(PhP)_4[Cr(CO)_5]_2$

4 a $Bu_3PCr(CO)_5$ b $(Bu_3P)_2Cr(CO)_4$

5 $(CO)_5M(R)P=P(R)M(CO)_5$

	a	b	c
M	Cr	W	Cr
R	Ment		t-Bu

6 $(CO)_5M(R)PM'(CO)_5$

	a	b	c	d
M	Cr	W	Cr	Cr
M'	Cr	W	W	Cr
R	Ment			t-Bu

7 $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)RM(CO)_5$

	a	b	c	d	e
M	Cr	Cr	Cr	W	Cr
R	Ph	Ph	An	Ph	Ph
X	Br	I	Br	Br	Cl

8 $(CO)_5CrBr(PPh)_4BrRCr(CO)_5$

9 $R(X)P\text{-}P(X)R$ a X=Br; R=Ph; X=Cl, Br, I; R=Alkyl, Aryl

10 $(CO)_5MR(H)P\text{-}P(H)RM(CO)_5$

	a	b	c
M	Cr	W	Cr
R	Ment		Ph

11 $(CO)_5MR(X)P\text{-}P(X)R$ a M=Cr, R=Ph, X=Br

12 $(CO)_5CrPh(Bu)P\text{-}P(Bu)PhCr(CO)_5$

13 $(CO)_5CrPh(Br)P\text{-}P(Bu)PhCr(CO)_5$

14 $Ph(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$

15 a $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)Ph$
b $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhCr(CO)_5$
c $(CO)_5CrPh(NEt_2)P\text{-}P(NEt_2)PhW(CO)_5$

16 $Ph(H)PBrCr(CO)_5$

Besonders danken möchte ich Frau Almut Gatzka, die mir durch ihre engagierte praparative und analytische Arbeit eine große Hilfe war. Daneben gilt mein Dank Herrn Dr. Axel Hinke für sein motivierendes Interesse an meiner Arbeit, seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie fur seine Mithilfe bei der schriftlichen Abfassung.

Frau Beate Rau sowie den Herren Dietmar Frunzke und Ralf Bürgel danke ich fur die Aufnahme der Infrarot- und Massenspektren.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Peter Behm, für die Bearbeitung und Diskussion spezieller NMR-Probleme sowie für die Spektrensimulation den Herren Michael Engelhardt, Ulrich Fischer, Wolfgang Kückelhaus, Dr. Wilfried Peters, Jürgen Seega und Frau Angelika Gaedcke.

Herrn Arnold Greiner und seinem Team gebührt mein Dank für die Konstruktion spezieller Glasgeräte sowie dafür, daß er im Notfall immer zu schneller Reparatur bereit war.

Für die Durchführung der CH-Analysen danke ich Frau Lipp.

Die Strukturuntersuchungen wurden von Dr. Wolfgang Hönle im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt; dafür danke ich Ihm.

Allen Kolleginnen und Kollegen, die mir in schwierigen Phasen meiner Arbeit aufmunternd zur Seite gestanden haben, möchte ich zum Schluß noch ganz besonders herzlich danken.

Lebenslauf

22.5.1955	Geboren in Düsseldorf als Tochter des kaufm. Angestellten Karl-Josef und der Telefonistin Magdalene Bohne, geb. Kreuzer
seit 15.5.1982	Verheiratet mit dem Diplom-Chemiker Dr. Axel Hinke
1962-1966	Volksschulbesuch in Düsseldorf
1966-1974	Besuch des Städt. Luisen-Gymnasiums in Düsseldorf Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
ab WS 74/75	Chemie-Studium an der Universität Düsseldorf
17.10.1977	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juli 1980	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
15.4.1981	Nach Anfertigung der Diplom-Arbeit Ausstellung des Diplom-Zeugnisses
1978-1979	Lehrtätigkeit im Fach Chemie am Städt. Lise-Meitner-Gymnasium in Dusseldorf
Okt. 1979- April 1981	Studentische Hilfskraft am Inst. für Anorg. Chemie und Strukturchemie I/II
April 1981 - April 1985	Wiss. Mitarbeiterin im Inst. für Anorg. Chemie und Strukturchemie I und Anfertigung der Doktorarbeit

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606